ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 28 FÉVRIER 1955.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT, PUIS DE M. LOUIS FAGE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Jacques Hadamard** signale à l'Académie la présence de M. **Jean Karamata**, membre de l'Académie Serbe, professeur à l'Université de Genève, Directeur du Journal de l'Enseignement mathématique. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *La quasi-analyticité tirée des séries de fractions rationnelles.* Note de M. **Arnaud Denjoy**.

Exposé de l'analyse, peut-être susceptible de nouveaux développements, ayant conduit l'auteur, de la recherche des conditions pour que les pôles apparents d'une série absolument convergente de fractions rationnelles simples soient des singularités effectives, au théorème énoncé dans sa Note aux *Comptes rendus* du 19 décembre 1921.

C'est par l'étude des séries de fractions rationnelles que M. Borel découvrit en 1912 la quasi-analyticité de certaines fonctions de variables réelles, à savoir la propriété pour chacune d'elles d'être déterminée dans la totalité de son champ de définition par sa valeur et celle de toutes ses dérivées en un seul point, même si la série de Taylor en ce point a son rayon de convergence nul. C'est également à la recherche de la quasi-analyticité des séries de fractions rationnelles que je dus d'être conduit au théorème énoncé dans ma Note du 19 décembre 1921 (1). La voie que j'ai suivie appellerait peut-être des prolongements; et à l'intention des chercheurs intéressés à des questions connexes, je me permets de faire connaître le cheminement de mon analyse. Je l'ai d'ailleurs sommairement indiqué dans ma Notice de 1934.

Avec Borel, la quasi-analyticité des fonctions d'une variable réelle $F(a+te^{i\omega})$ était un effet de la quasi-monogénéité d'une fonction $F(z)$ sur un domaine C, généralement privé de points intérieurs, mais contenant parallèlement à toute direction une plénitude de droites $\Delta(z=a+te^{i\omega})$, et aussi une plénitude de cercles c de centre a quelconque dans C. Au contraire la théorie générale née de ma Note de 1921 explique par la quasi-analyticité des fonctions d'une variable réelle la monogénéité de Borel.

---

(1) *Comptes rendus*, 173, 1921, p. 1329.

On est revenu un peu plus tard à la quasi-analyticité, conséquence de la monogénéité borélienne des séries $S[\Sigma A_k/(z - a_k)]$ quand les coefficients A_k tendent assez rapidement vers zéro. On affecte des fonctions méromorphes ou rationnelles formant suites, de coefficients tendant vers zéro assez vite pour que la série totale S obtenue vérifie les conditions de Borel. Inutile de dire que ces exemples sont sans le moindre rapport avec les difficiles questions constituant la théorie générale, magnifiquement enrichie par une pléiade de grands analystes, dont Carleman fut le premier.

Les plénitudes de droites Δ et de cercles c sur lesquelles la série S converge (n)[= normalement : $|A_k|/|z - a_k| < u_k$ indépendant de z sur Δ ou sur c, $\Sigma u_k < \infty$] existent dès que, avec $\lim A_k = 0$, $\Sigma |A_k| \log 1/|A_k| < \infty$ [2]. *Cette condition notée* (L) *sera la seule ci-après invoquée*. Le cas le plus intéressant est celui où les a_k *sont partout denses sur une région du plan*.

Nous posons comme il suit la question du caractère formel ou effectif des singularités apparentes a_k.

Si la série S *converge* (n) *sur une ligne s vers une fonction* $K(z)$ *holomorphe sur z, en résulte-t-il nécessairement que les* A_k *relatifs aux* a_k *situés dans le domaine d'holomorphie de* $K(z)$ *sont tous nuls?*

En octobre 1921 on ne rejetait pas, mais personne n'avait montré par un exemple, la possibilité d'une nature formelle pour les a_k concuremment avec $\Sigma |A_k| < \infty$. On possédait par contre le résultat opposé de M. Borel, si $\log\log 1/|A_k| > k^2$ (environ). Alors les A_k sont nuls.

D'un point a de s comme centre nous décrivons une circonférence γ séparant les deux régions c finie et c' infinie, le rayon de γ étant choisi, dans une plénitude, assez petit pour que : 1° s atteigne γ à partir de a, de part et d'autre de a, aux premiers points α et β; 2° sur γ, S converge (n); 3° sur $c + \gamma$, $K(z)$ est holomorphe.

Nous réduisons s à l'arc $\alpha\beta$ inclus dans c (sauf pour α et β); α et β séparent sur γ deux arcs γ_1 et γ_2.

Soient r_1 et r_a les régions finies des courbes simples $\gamma_1 + s$ et $\gamma_2 + s$; puis respectivement S_1, S_2, S_3 les séries formées des termes de S dont les pôles sont dans r_1, dans r_2, dans c'. Soient, définies et holomorphes à l'extérieur de ces régions, $f_1(z)$, $f_2(z)$, $f_3(z)$ les sommes de ces séries, et φ_1, φ_2, φ_3 les sommes des mêmes séries sur les frontières de ces régions. f_i, holomorphe à l'extérieur de la région de sa définition, reste continue sur la frontière de cette région et y prend la valeur φ_i.

En tout point ζ de s, $K(\zeta) = \varphi_1(\zeta) + \varphi_2(\zeta) + f_3(\zeta)$; $f_1(z)$ est holomorphe dans r_2 et continu sur s avec la valeur $\varphi_1(\zeta)$; $K(z) - f_2(z) - f_3(z)$ est holomorphe dans r_1 et continu sur s avec la même valeur $\varphi_1(\zeta)$ que $f_1(z)$. *Si s est rectifiable*, d'après un théorème de Painlevé, $f_1(z)$ et $K(z) - f_2(z) - f_3(z)$ forment dans la totalité de c une fonction holomorphe unique.

---

[2] *Rendiconti del Circolo di Palermo*, 50, 1926, p. 1-95.

Donc, si nous fendons le plan par la coupure γ_1, parcourue par le point ζ_1 : d'une part $f_1(z)$, définie au départ (et holomorphe) dans c', est *continue sur* γ_1 avec la valeur $\varphi_1(\zeta)$, *du côté extérieur à c ;* d'autre part, $f_1(z)$ est prolongeable dans la totalité de c, jusqu'à la coupure γ_1 où elle parvient (*du côté intérieur à c*) avec la valeur $K(\zeta_1) - f_2(\zeta_1) - \varphi_3(\zeta_1)$, *continue sur* γ_1.

b étant un point de γ_2, une substitution $[z, (bz+p)/(z+q)]$ change γ en l'axe imaginaire. La question posée est alors la suivante :

Les $a_k = \alpha_k + i\beta_k$ *vérifiant les conditions* $0 < \alpha_k < m$, $|\beta_k| < h$, *et les* A_k *satisfaisant à* (L), R *étant le rectangle* $(0 < x < m, |y| < h)$ $(z = x + iy)$ *et* σ *le segment* $(x = 0, |y| < h)$, *la fonction* $F(z)$ *égale à* $\Sigma A_k/(z - a_k)$ *à l'extérieur de* R, *est holomorphe dans tout le plan diminué de la coupure* σ, *et en tout point it de* σ *elle est continue de chaque côté de* σ. *En résulte-t-il* $A_k = 0$, *quel que soit* k ?

Nous désignons par $F(it + 0)$ pour l'intérieur de R et par $F(it - 0)$ pour l'extérieur, les deux limites de $F(z)$ sur σ.

Si $\varphi(t) = F(it + 0) - F(it - 0)$ est constamment nul, F holomorphe dans tout le plan est identique à zéro. Si cette conclusion tient simplement à des propriétés générales de la suite A_k, se conservant pour toute suite partielle de celle-là, il en résultera que tous les A_k sont nuls.

En effet, il existe une plénitude de nombres λ, avec $0 < \lambda < m$, tels que la série S converge(n) sur la droite $x = \lambda$. Si donc S_λ désigne la série S réduite aux termes pour lesquels $\lambda < \alpha_k < m$, et si $F_\lambda(z)$ est la somme de cette série hors de R_λ $(\lambda < x < m, |y| \leqq h)$, on trouve $F_\lambda(z) = 0$. On en conclut que, pour toute valeur de α_k, le terme unique ou la somme des termes correspondants de S sont nuls. Donc le ou les coefficients A_k corrélatifs sont nuls, et $A_k = 0$ quel que soit k.

Soit $B = \Sigma A_k$ et $F_1(z) = F(z) - B/(z+1)$; $F_1(z)\,z^{-2}$ tend vers une limite pour z infini ; $F_1(z)$ est holomorphe pour $x > 0$ et continu pour $x = +0$. Donc $|F_1(z)|/(|z|^2 + 1)$ est borné par un nombre fini M, pour $x \geqq +0$. Pour $\xi > m$, soit $c(\xi)$ le cercle $|z - \xi| = \xi$, ou $z = -2i\xi \sin\omega\, e^{i\omega}$ $(0 < \omega < \pi)$.

$$\frac{(-1)^p}{p!} F_1^{(p)}(\xi) = \sum \frac{A_k}{(\xi - a_k)^{p+1}} - \frac{B}{(\xi+1)^{p+1}} = \frac{(-1)^p}{2i\pi} \int_{c(\xi)} \frac{F_1(z)\,dz}{(z-\xi)^{p+1}}.$$

Donc

$$\frac{|F_1^{(p)}(\xi)|}{p!} < \frac{M}{2\pi\xi^{p+1}} \int_0^{\pi} \frac{\xi\, d\omega}{\xi^2 \sin^2\omega + 1}.$$

La dernière intégrale vaut $2\int_0^{\pi/2}$, et dans ce champ $\sin\omega$ peut être remplacé par ω ; M′ étant indépendant de ξ et de p : $(p!)^{-1}|F_1^{(p)}(\xi)| < M'\,\xi^{-p-1}$, et, pour ξ réel $> m$:

$$\Sigma A_k\left(1 - \frac{a_k}{\xi}\right)^{-p-1} - B\left(1 + \frac{1}{\xi}\right)^{-p-1} = \delta M' \qquad (|\delta| < 1).$$

Posons $\xi = p/u$, u étant réel positif quelconque. Quand p croît indéfiniment, ξ finit par surpasser m. La fonction $G(u) = \Sigma A_k e^{a_k u}$ s'introduit et

(1) $$|G(u)| < M' + |B|\,e^{-u} < M' + |B| = N \qquad (u \text{ réel} > 0).$$

Si $u = \lambda e^{-i\theta} = u' + iu''$, avec $|\theta| < \pi/2$, et $\zeta_\theta = (h|\sin\theta| + \xi)e^{i\theta}$ (ζ_θ extérieur à R), $c(\zeta_\theta)$ étant le cercle $|z - \zeta_\theta| = \xi = p/\lambda$ et $G_\theta(u) = \Sigma A_k e^{(a_k e^{-i\theta} - h|\sin\theta|)\lambda}$, on trouve $|G(u)| < N e^{h|u'|}$.

Mais $G(u)$ se prête à une autre expression.

Soit C un contour dont la région positive contient R et non pas x :

$$F(x) = \frac{-1}{2i\pi}\int_C \frac{F(x)\,dz}{z - x}, \qquad G(u) = \frac{1}{2i\pi}\int_C F(z)\,e^{uz}\,dz;$$

F étant holomorphe entre σ et C, C peut être aplati bilatéralement sur σ. Donc

$$(2) \qquad G(u) = \frac{1}{2\pi}\int_{-h}^{h} \varphi(t)\,e^{itu}\,dt.$$

Si $\pi N'/h$ est le maximum de $|\varphi(t)|$, on retrouve $|\Sigma A_k e^{a_k u}| < N' e^{h|u''|}$. *Cette conclusion, tirée de la seule condition* (L) *et appuyée sur l'expression* (2) *de* $G(u)$, *suffit-elle à entraîner que tous les* A_k *soient nuls ?*

Au début de novembre 1921 l'analyse que je venais d'entreprendre s'arrêtait ici. A Julius Wolff venu me voir à Utrecht et encore ignorant de ces questions, je me montrai enclin à croire toujours effectives les singularités formelles a_k. Rentré à Groningen, au bout d'une semaine, il démentait mon préjugé en m'adressant ses remarquables exemples [que je renforçais le 16 janvier 1922 en réalisant de plus $\log 1/|A_k| \sim k\sqrt{v_k}$ si $\Sigma v_k < \infty$, condition où Carleman voyait la vraie limite des A_k, et d'où résulte déjà la possibilité de $\log|G(u)| < -|u|^{1/3-\varepsilon} + h|u''|$, sans que tous les A_k soient nuls]. Le résultat de Wolff exigeait de soumettre les A_k à une décroissance assez rapide. Déjà la condition [$\log 1/|A_k|.\log^{-1} k$ infiniment grand avec k] entraîne sur une plénitude de cercles c ou de droites Δ la convergence (n) de S et de toutes les séries dérivées; $F(it + 0)$, $F(it - 0)$ et $\varphi(t)$ étaient indéfiniment dérivables, avec $\varphi(t) = 0$ hors de σ, donc $\varphi^{(n)}(\pm h) = 0$, n quelconque. Les ordres de grandeur des $1/A_k$ et des $\varphi^{(n)}(t)$ étant liés, l'intégration par parties de l'expression (2) de $G(u)$, un nombre quelconque de fois suivant la valeur de $|u|$, était indiquée. $G(u)$ se trouvait borné sur des courbes entre lesquelles, si leur écart était insuffisant, $|G(u)|(< e^{|u|}$ ne pouvait pas se redresser. Le théorème de ma Note du 19 décembre 1921 apparaissait.

HYDRAULIQUE. — *Oscillations superposées dans une chambre d'équilibre à étranglement.* Note (*) de M. **Léopold Escande**.

La superposition des oscillations dans les chambres d'équilibre à étranglement optimum, quoique moins redoutable que dans les chambres d'équilibre ordinaire, demeure dangereuse.

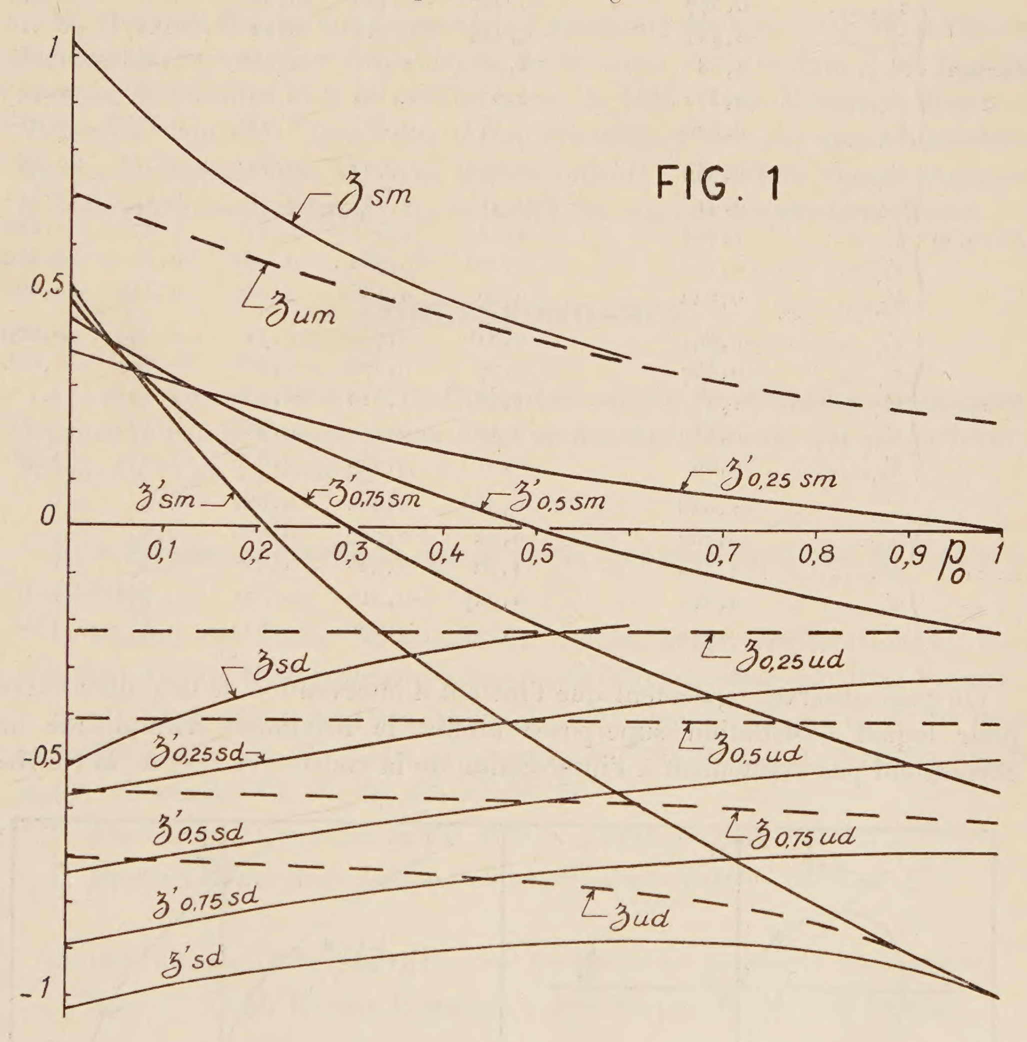
Dans deux Notes précédentes ([1]), nous avons étudié le problème de la superposition des oscillations dues à deux manœuvres instantanées inverses consécutives, dans une chambre d'équilibre ordinaire.

(*) Séance du 21 février 1955.

([1]) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 476 et 701.

Étant donné l'importance pratique des chambres d'équilibre à étranglement, nous avons effectué la même étude pour de tels ouvrages supposés équipés avec l'étranglement optimum r_0 relatif à une fermeture totale instantanée du débit maximum Q_0, pour chaque valeur de p_0.

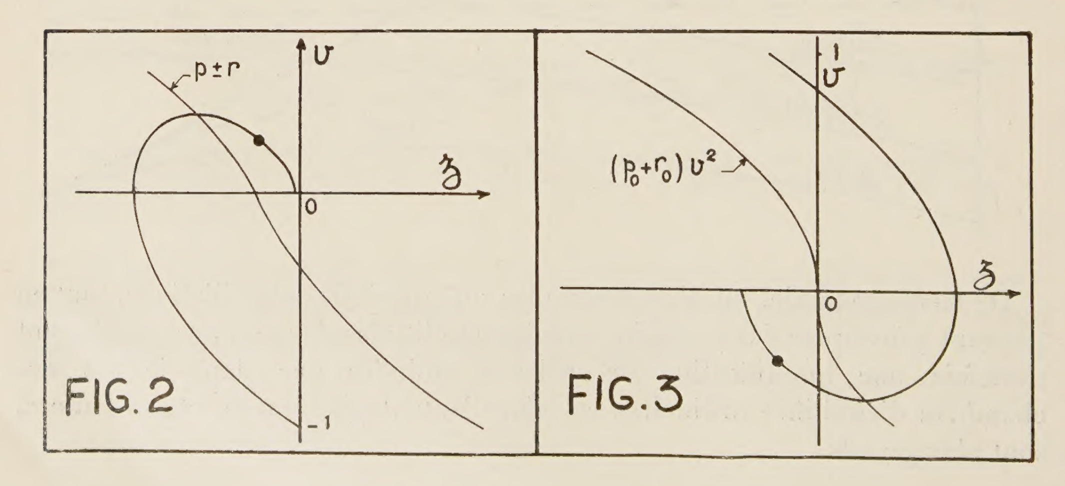
Les manœuvres successives considérées et les notations adoptées demeurant les mêmes que dans les deux Notes précédentes ([1]), nous résumons, dans la figure 1 et le tableau joints à la présente Note, les résultats que nous avons obtenus pour les chambres d'équilibre à étranglement.



De façon générale, on observe que les superpositions d'oscillations, tout en pouvant provoquer dans certains cas des amplitudes dangereuses, produisent toutefois une amplification de celles-ci moindre que dans le cas des chambres d'équilibre ordinaires et cela, d'autant plus que p_0 et par suite r_0 sont plus grands.

	p_0	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1
	r_0	0,707	0,738	0,775	0,850	0,960	1,08	1,23
	z_{um}	0,707	0,64	0,57	0,455	0,357	0,28	0,23
	z_{sm}	1,028	0,830	0,687	0,49	0,365	–	–
	k_m	1,455	1,297	1,205	1,076	1,021	–	–
	z_{ud}	−0,707	−0,713	−0,72	−0,74	−0,775	−0,84	−1
	z_{sd}	−0,512	−0,420	−0,354	−0,262	−0,204	–	–
	k_d	0,725	0,589	0,491	0,354	0,263	–	–
$\lambda = 0,25$	$z'_{0,25\,sd}$	−0,577	–	−0,507	−0,436	−0,38	−0,34	−0,316
	$z_{0,25\,ud}$	−0,224	–	−0,224	−0,225	−0,22	−0,2175	−0,216
	$k'_{0,25\,d}$	2,58	–	2,26	1,96	1,728	1,563	1,463
	$z'_{0,25\,sm}$	0,372	–	0,252	0,161	0,092	0,05	0,003
	$k'_{0,25\,m}$	0,526	–	0,442	0,354	0,258	0,1786	0,013
$\lambda = 0,50$	$z'_{0,5\,sd}$	−0,740	–	−0,670	−0,612	−0,553	−0,523	−0,487
	$z_{0,5\,ud}$	−0,41	–	−0,41	−0,41	−0,41	−0,412	−0,412
	$k'_{0,5\,d}$	1,803	–	1,633	1,493	1,35	1,27	1,182
	$z'_{0,5\,sm}$	0,44	–	0,222	0,062	−0,056	−0,15	−0,222
	$k'_{0,5\,m}$	0,622	–	0,39	0,136	−0,157	−0,536	−0,965
$\lambda = 0,75$	$z'_{0,75\,sd}$	−0,891	–	−0,816	−0,759	−0,72	−0,695	−0,689
	$z_{0,75\,ud}$	−0,567	–	−0,57	−0,578	−0,585	−0,604	−0,626
	$k'_{0,75\,d}$	1,57	–	1,43	1,312	1,23	1,15	1,1
	$z'_{0,75\,sm}$	0,480	–	0,123	−0,110	−0,288	−0,435	−0,56
	$k'_{0,75\,m}$	0,68	–	0,216	−0,242	−0,806	−1,552	−2,43
$\lambda = 1$	z'_{sd}	−1,028	–	−0,953	−0,902	−0,881	−0,9	−1
	z_{ud}	−0,707	–	−0,72	−0,74	−0,775	−0,84	−1
	k'_d	1,455	–	1,32	1,22	1,137	1,072	1
	z'_{sm}	0,512	–	0,027	−0,317	−0,581	−0,798	−1
	k'_m	0,725	–	0,047	−0,696	−1,625	−2,85	−4,35

On peut observer également que l'instant d'intervention de la 2e manœuvre pour lequel l'oscillation superposée atteint le maximum d'amplitude ne correspond pas exactement à l'intersection de la courbe (v, z) et de la courbe



donnant $p+r$ en fonction de v, c'est-à-dire au maximum de la valeur absolue de v, mais à un instant légèrement postérieur, comme le montrent les figures 2 (fermeture 100 % succédant à une ouverture 100 %) et la figure 3 (ouverture 100 % succédant à une fermeture 100 %).

M. **Gaston Julia** rend compte de sa mission de délégué de l'Académie au Centenaire de la mort de **Gauss**, célébré à Göttingen, le 19 février dernier.

M. **Gustave Ribaud** fait hommage à l'Académie des fascicules 266 et 294 des *Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air* dont il est l'un des auteurs, le premier avec la collaboration de MM. Numa Manson et Rostislav Vichnievsky intitulé : *Constantes thermodynamiques des gaz aux températures élevées;* le second, avec M. Numa Manson intitulé : *Équilibres physico-chimiques et données thermodynamiques des mélanges gazeux aux températures élevées.*

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée de la Cinquième session des **Journées de la science**, organisées par le **Conseil national des recherches d'Italie**, qui se tiendront à Milan, du 12 au 14 avril 1955.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Institut des Parcs Nationaux du Congo belge. Exploration du Parc National Albert. *Monographie éthologique de l'Hippopotame*, par René Verheyen.

2° id. Exploration du Parc National de l'Upemba. *Mission G. F. De Witte en collaboration avec W. Adam, A. Janssens, L. Van Meel et R. Verheyen* (1946-1949). Fascicules 14, 26, 28, 31, 32, 33, 36.

3° Académie des sciences de l'U.R.S.S. *Fisiologia rasteny*. 1 et 2.

4° *Memoirs of the Metropolitan technical College. Tokyo, Japan*, n° 1.

GÉOMÉTRIE ARITHMÉTIQUE. — *Sur les ovales en géométrie des nombres.* Note (*) de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Cette communication est la suite de deux Notes antérieures ([1]) sur les propriétés arithmo-géométriques des ovales.

(*) Séance du 21 février 1955.

([1]) Note 1 (*Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 483), Note 2 (*Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 583).

THÉORÈME 1. — *Si un triangle ne renferme d'autres points entiers d'un réseau que son centre de gravité* G, *son contour en porte* 9 *au plus.*

La limite peut être atteinte (cela est en particulier le cas pour le triangle de la figure 1 de la Note 1).

Dans la Note 2 (théorème 9) nous avons montré que si un ovale *non triangulaire*, centré à l'origine, ne renferme d'autres points entiers que G, son contour en porte 8 au plus. Un triangle ne peut échapper au raisonnement en question, que si deux de ses sommets A, B sont des points entiers. Mais alors le troisième sommet C est également entier, puisque $\overrightarrow{GC} = -(\overrightarrow{GA} + \overrightarrow{GB})$. Le point A', associé à A par l'homothétie $[G, -(1/2)]$, ne peut alors être entier, sans quoi son symétrique par rapport à G serait un point entier intérieur au triangle. Il en est de même de B' et C', associés à B et C.

Si aucun des points A_1, A_2 (définis par $\overrightarrow{A'A_1} = \overrightarrow{A'B}/3$, $\overrightarrow{A'A_2} = \overrightarrow{A'C}/3$), B_1, B_2, C_1, C_2 (définition analogue) n'était entier, le raisonnement fait dans la Note 2 (théorème 9) s'appliquerait encore. Supposons donc que A_1, par exemple, soit un point entier. A_2 l'est aussi, car $\overrightarrow{CA_2} = \overrightarrow{A_1B}$, ainsi que B_1, B_2 et C_1, C_2, car $\overrightarrow{AB} = 3\overrightarrow{GA_1}$ et $\overrightarrow{AC} = 3\overrightarrow{GA_2}$. Le contour porte donc 9 points entiers. S'il en portait un de plus, sur AB par exemple, $\overrightarrow{GA_1} = \overrightarrow{AB}/3$ serait multiple d'un vecteur entier : il y aurait sur GA_1 un point entier intérieur au triangle.

THÉORÈME 2. — *Un ovale centré à l'origine* G *et d'aire supérieure à* $4{,}5\,n$ *renferme un nombre de points entiers, autres que* G, *supérieur ou égal à* $3\,n/2$ ([2]).

Nous savons (Note 1, lemme 3 et Note 2, théorème 7) qu'il existe trois diamètres $\overrightarrow{AB}$, $\overrightarrow{A'B'}$, $\overrightarrow{A''B''}$, se suivant dans cet ordre au cours d'un demi-tour, tels que les aires s, s', s'' détachées à gauche de $\overrightarrow{AB}$, à droite de $\overrightarrow{A'B'}$, à gauche de $\overrightarrow{A''B''}$ ont chacune au moins n points entiers intérieurs ou situés sur le diamètre limitrophe, sans compter G. Les trois aires n'ont pas de partie commune, mais chacune empiète sur les deux autres. Soit a le nombre de points entiers appartenant à l'empiètement de (s, s''), b celui de (s, s'), c celui de (s', s'') et p, q, r le nombre de points entiers appartenant uniquement à s, s', s'' respectivement. Soit i le nombre de points entiers intérieurs à l'ovale. Alors de $a + p + b \geqq n$, $b + q + c \geqq n$, $c + r + a \geqq n$, on déduit

$$3n \leqq p + q + r + 2(a + b + c) \leqq 2i.$$

THÉORÈME 3. — *Si les cordes maxima d'un ovale dans les directions principales d'un réseau sont supérieures à* 2, *il renferme au moins un point entier* ([3]).

([2]) Cette limite inférieure dépasse celle (n) établie dans la Note précédente; cependant elle n'est sans doute jamais atteinte.

([3]) Si les cordes maxima a, b sont comprises entre 1 et 2, il suffit que l'aire S de

La limite est atteinte pour tout quadrilatère dont les côtés passent par les sommets du parallélogramme de base du réseau, et dont les diagonales (qui ont les directions principales du réseau) sont égales à 2 : un tel quadrilatère ne renferme aucun point entier.

Nous envisagerons le cas d'un réseau à base carrée; on adaptera facilement le raisonnement à un réseau quelconque.

Soit O un ovale de cordes maxima principales a, b supérieures à 2. Puisque $b > 2$, O déborde une ligne parallèle à a du quadrillage du réseau entre deux points entiers consécutifs A, B, à moins que O ne contienne un point entier au moins de cette ligne. La symétrisation qui a pour axe la médiatrice de AB ne change pas la longueur des cordes parallèles à a (en particulier la corde maximum principale du nouvel ovale O′ sera $PQ = a$) et ne diminue pas la longueur de la corde maximum perpendiculaire $RS \geq b$. On voit facilement que tout cerf-volant, dont l'axe de symétrie est porté par la droite RS et dont les diagonales ont pour longueur 2, renferme deux points entiers, ou en porte 4 sur ses côtés. Il s'ensuit que le cerf-volant PRQS, de diagonales supérieures à 2, renferme deux points entiers consécutifs sur une ligne parallèle à a du quadrillage. La corde correspondante dans O′, ou dans O, est donc supérieure à 1, ce qui démontre l'existence d'un point entier dans O.

Théorème 4. — *Soit* AB *un segment* ($AB \neq 1$), *portant comme seuls points entiers d'un réseau ses extrémités, et* O *un parallélogramme, qui a* A *et* B *pour milieux de deux côtés opposés dans une direction principale du réseau. Une condition nécessaire et suffisante pour que* O *renferme au moins un point entier est que son aire soit supérieure à* 2.

Pour simplifier nous raisonnerons dans le cas d'un réseau à base carrée (l'extension au cas général se fait sans difficulté), dont les directions principales sont horizontale et verticale.

Soient a, b les longueurs des composantes de $\overrightarrow{AB}$ dans ces directions. Ce sont des entiers premiers entre eux, puisque les seuls points entiers du vecteur sont ses extrémités. Soit H l'intersection de l'horizontale par A et de la verticale par B. Les segments découpés sur les lignes horizontales du réseau par BA et BH ont pour longueurs a/b, $2a/b$, $3a/b$, ..., $(b-1)a/b$. Débarrassées de leur partie entière, ces fractions sont, à l'ordre près, $1/b$, $2/b$, $3/b$, ..., $(b-1)/b$. Le point entier de ces segments le plus rapproché de AB correspond à $1/b$. La parallèle à AB par ce point forme avec AB, AH et l'horizontale passant par B un parallélogramme d'aire $(1/b)\,b = 1$, vide de points entiers. La symétrie par

l'ovale soit supérieure à $2(a+b-1)-ab$ pour qu'il renferme un point entier au moins. La limite de S peut être atteinte. Si $a > 1$, $b > 2$ et $(1/a)+(1/b) > 1$, il suffit que $S > ab - (1/2)\,b^2(a-1)$ pour que l'ovale renferme un point entier au moins; la limite de S peut être atteinte.

rapport au milieu de AB le complète à un parallélogramme double également vide.

Corollaire. — *La longueur d d'un segment* AB, *qui ne porte d'autres points entiers d'un réseau à base carrée que ses extrémités, et sa distance d' au plus proche point entier sont liés par* $dd' = 1$.

THÉORIE DES PROBABILITÉS. — *Statistique des fonctions complexes. Application à la Cristallographie.* Note (*) de M. **Félix Bertaut**, transmise par M. Charles Mauguin.

Le cas de fonctions aléatoires complexes se rencontre dans l'étude de phénomènes dépourvus d'un centre de symétrie. On se rend compte de leur importance dans certains domaines de la physique en comparant par exemple le nombre de groupes cristallographiques sans centre de symétrie (138) à celui des groupes centrosymétriques (92). Les notations et définitions utilisées ici sont, sauf mention, celles de deux Notes antérieures ([1]), ([2]) traitant de la statistique de fonctions réelles.

La probabilité $P(A, B)\,dA\,dB$ pour que les parties réelles R et imaginaires I d'une fonction complexe $F(x_1, \ldots, x_n) = R + I$, dépendant de n variables $x_j (j = 1, \ldots, n)$, soient comprises respectivement dans les intervalles $(A, A + dA)$ et $(B, B + dB)$ est telle que

$$P(A, B) = \int_0^1 \delta(R - A)\,\delta(I - B) \prod_{j=1}^{n} dx_j, \tag{1}$$

δ est la fonction de Dirac. Cet énoncé satisfait aux axiomes de la théorie des probabilités ([1]). La densité de probabilité dans l'espace des $(A, B; x_1, \ldots, x_n)$ sera donc

$$P(A, B; x_1, \ldots, x_n) = \delta(R - A)\,\delta(I - B). \tag{2}$$

Introduisons les grandeurs réduites (3) où α^2 et β^2 sont les moyennes quadratiques de R et I ([3]). Grâce à un choix convenable de la fonction de Dirac [*cf.* ([2])] et avec les abréviations (4) et (5) on peut représenter (2) par la série (6)

$$(3)\quad \left\{ \begin{array}{lll} \mathcal{M} = \mathcal{A} + i\mathcal{B}; & \mathcal{A} = \dfrac{A}{\alpha}; & \mathcal{B} = \dfrac{B}{\beta}; \\ \mathcal{F} = \mathcal{R} + i\mathcal{I}; & \mathcal{R} = \dfrac{R}{\alpha}; & \mathcal{I} = \dfrac{I}{\beta}; \end{array} \right.$$

(*) Séance du 21 février 1955.

([1]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 152.

([2]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 172.

([3]) La moyenne quadratique de $|\mathcal{F}|^2$ est donc $\overline{|\mathcal{F}|^2} = 2$.

$$(4)\qquad \mathrm{S} = \frac{\partial}{\partial \mathcal{A}} + i\frac{\partial}{\partial \mathcal{B}}; \qquad \mathrm{T} = \frac{\partial}{\partial \mathcal{R}} + i\frac{\partial}{\partial \mathcal{J}};$$

$$(5)\qquad \mathrm{Q}_p = (\mathrm{ST}^* + \mathrm{S}^*\mathrm{T})^p \exp\left[-\frac{1}{2}(|\mathcal{M}|^2 + |\mathcal{F}|^2)\right];$$

$$(6)\qquad \mathrm{P}(\mathrm{A}, \mathrm{B}; x_1, \ldots, x_n) = (2\pi\alpha\beta)^{-1}\exp\left(\frac{1}{2}|\mathcal{F}|^2\right)\sum_{p=0}^{\infty}\frac{2^{-p}}{p!}\mathrm{Q}_p$$
$$= (2\pi\alpha\beta)^{-1}\exp\left(-\frac{1}{2}|\mathcal{M}|^2\right)\left[1 + \frac{1}{2}(\mathcal{F}\mathcal{M}^* + \mathcal{F}^*\mathcal{M}) + \ldots\right];$$

Le premier terme de ce développement a déjà été donné par A. J. C. Wilson ([4]). L'intégration de (6) sur toutes les variables x_j fournit la fonction de répartition $\mathrm{P}(\mathrm{A}, \mathrm{B})$ (1) des valeurs $\mathrm{M} = \mathrm{A} + i\mathrm{B}$ que la fonction F est susceptible de prendre. On déduit de (6) la fonction de répartition des modules $\mathrm{P}(|\mathcal{M}|)$ suivante :

$$(7)\qquad \mathrm{P}(|\mathcal{M}|) = \frac{1}{2}|\mathcal{M}|\exp\left(-\frac{1}{2}|\mathcal{M}|^2\right)\left[1 + 2^{-6}(|\mathcal{M}|^4 - 8|\mathcal{M}|^2 + 8)\left(\overline{|\mathcal{F}|^4} - 8\right) + \ldots\right].$$

La probabilité composée $\mathrm{P}(\mathrm{A}_1, \mathrm{B}_1, \ldots, \mathrm{A}_m, \mathrm{B}_m)\, d\mathrm{A}_1 \ldots d\mathrm{B}_m$ pour que les parties réelles R_k et imaginaires I_k de fonctions complexes $\mathrm{F}_k = \mathrm{R}_k + i\mathrm{I}_k$ $(k = 1, \ldots, m)$ dépendant chacune de n variables $x_j (j = 1, \ldots, n)$ soient comprises respectivement dans les intervalles $(\mathrm{A}_k, \mathrm{A}_k + d\mathrm{A}_k)$ et $(\mathrm{B}_k, \mathrm{B}_k + d\mathrm{B}_k)$ est telle que

$$(8)\qquad \mathrm{P}(\mathrm{A}_1, \mathrm{B}_1, \ldots, \mathrm{A}_m, \mathrm{B}_m) = \int_0^1 \prod_{k=1}^{m}\delta(\mathrm{R}_k - \mathrm{A}_k)\,\delta(\mathrm{I}_k - \mathrm{B}_k)\prod_{j=1}^{n} dx_j,$$

la densité de probabilité correspondante $\mathrm{P}(\mathrm{A}_1, \ldots, \mathrm{B}_m; x_1, \ldots, x_n)$ est donc un produit de formes (6). Grâce à elle on peut résoudre le problème des paramètres x_j les plus probables abordé dans ([2]). La relation (8) peut servir en cristallographie à la recherche des arguments φ_k (phases) des valeurs $\mathrm{M}_k = \mathrm{A}_k + i\mathrm{B}_k$ (facteurs de structure) dont l'expérience ne fournit que le module. En effet (8) est alors une forme trigonométrique en φ_k, définie positive dont les maxima correspondent aux phases φ_k les plus probables. On déduit de (8) la corrélation suivante [*cf.* éq. (9) dans ([1])]. « Si $\mathrm{U}(h)$, $\mathrm{U}(h')$, $\mathrm{U}(h'')$ sont trois facteurs de structure unitaires tels que $\mathbf{h} + \mathbf{h}' + \mathbf{h}'' = 0$ la probabilité P pour que $\cos[\varphi(h) + \varphi(h') + \varphi(h'')] > 0$ est

$$(9)\qquad \mathrm{P} = \frac{1}{2} + \frac{16}{\pi}\alpha\,\mathrm{U}(h)\mathrm{U}(h')\mathrm{U}(h''),$$

où α se réduit à N (= nombre total d'atomes) dans le cas d'atomes égaux ».

La probabilité élémentaire a été choisie égale à $dx_1 \ldots dx_n$. Ce cas se

([4]) *Acta Crystal.*, **2**, 1949, p. 318. On a avec les notations de Wilson $\alpha^2 = \beta^2 = \frac{1}{2}\Sigma$.

présente le plus naturellement en cristallographie où l'on a affaire à des fonctions périodiques dans l'intervalle $0 < x_j < 1$. On peut cependant généraliser tous les énoncés de [1], [2] et de la présente Note pour des fonctions F_k quelconques en se donnant une probabilité élémentaire de la forme $\psi(x_1, \ldots, x_n)\,dx_1 \ldots dx_n$ et dont la valeur intégrée entre $-\infty$ et ∞ soit l'unité.

Un Mémoire sur les applications à la statistique des facteurs de structure, à la détermination de leurs phases et à l'approche directe des structures atomiques paraîtra ailleurs.

RADIOASTRONOMIE. — *Activité géomagnétique et taches solaires.* Note (*) de M. **Paul Simon**, présentée par M. André Danjon.

L'activité géomagnétique qui suit le passage de certaines taches au méridien central du Soleil est liée plus étroitement à leur activité radioélectrique qu'à leur activité éruptive.

De nombreux auteurs, en particulier H. W. Newton [1], C. W. Allen [2] ont montré que le passage au méridien central du soleil de taches qui présentent soit des éruptions très brillantes, soit des éruptions très nombreuses, s'accompagnait d'une recrudescence de l'activité géomagnétique.

D'autre part, J. F. Denisse [3] a montré qu'un effet analogue se produisait après le passage des taches radioélectriquement actives (taches R) [un effet inverse accompagnant le passage des taches non actives (taches Q)].

Nous nous proposons de préciser le rapport qui existe entre ces deux effets.

1. *Étude des taches qui sont le siège d'éruptions chromosphériques particulièrement brillantes.* — Les observations radioélectriques continues ont commencé en janvier 1947. Dans le *Quarterly Bulletin of Solar Activity*, nous avons relevé, depuis cette date, 87 éruptions dont l'intensité optique est notée 3 ou 3^+ par au moins un observatoire. Ces éruptions ont été observées sur 36 taches de type R et sur 27 taches de type Q. Nous avons appliqué la méthode des époques superposées [4] à la somme des huit caractères K_p qui caractérisent l'activité géomagnétique planétaire en prenant

(*) Séance du 21 février 1955.

(1) *Monthly Notices R. A. S.*, **88**, 1928, p. 567; **103**, 1943, p. 244; **104**, 1944, p. 4 et particulièrement, *Monthly Notices Géophys. sup.*, **5**, 1948, p. 321.

(2) *Monthly Notices*, **104**, 1949, p. 13.

(3) *Ann. Géophys.*, 8, 1952, p. 55.

(4) C. Chree et J. M. Stagg, *Trans. Roy. Soc.*, **227**, 1928, p. 21.

pour jour o le jour du passage au méridien central solaire de chacune des taches.

Nous voyons (*fig.* 1) que la courbe correspondant aux 36 taches R montre une augmentation très significative de l'activité géomagnétique durant les jours qui suivent le passage de la tache au méridien central.

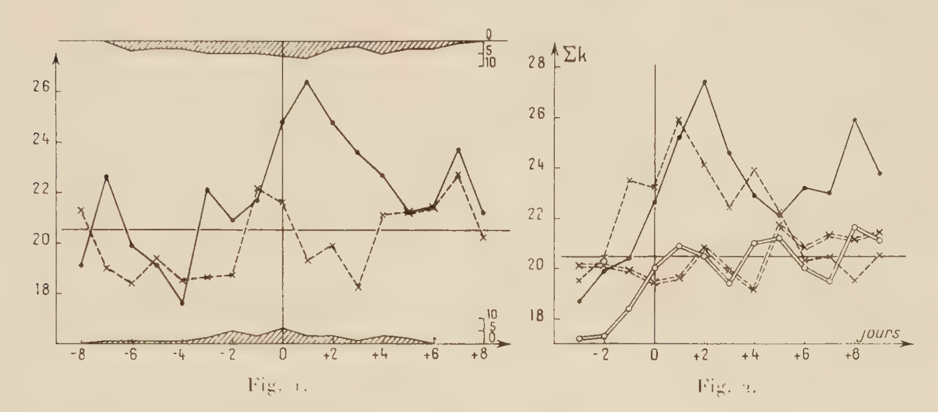


Fig. 1. — Activité géomagnétique moyenne durant le passage de —•——•—, 36 taches R et —×——×, 27 taches Q. Dans la partie inférieure de la figure, distribution des éruptions 3 et 3+ durant le passage des taches Q sur le disque solaire; dans la partie supérieure la même distribution pour les taches R.

Fig. 2. — Activité géomagnétique moyenne durant le passage de —•—•—, 29 taches R éruptives; =o=o=, 54 taches Q éruptives; —×——×—, 40 taches R non éruptives; =×==×=, 83 taches Q non éruptives.

Par contre on voit que le passage des 27 taches Q n'est suivi en moyenne d'aucune activité. Les distributions des éruptions d'intensité 3 et 3+ pendant le passage des taches sur le disque ont été notées, pour les 55 éruptions des taches R sur le bord supérieur de la figure 1, et pour les 32 éruptions des taches Q sur le bord inférieur de cette figure; elles sont tout à fait analogues.

En les examinant avec soin on remarque même que si l'on avait cherché à qualifier optiquement l'activité des taches par le nombre des éruptions chromosphériques les plus importantes qui leur sont associées pendant, par exemple, les cinq jours qui entourent leur passage au méridien central du soleil, on aurait la surprise de constater que les passages des 27 taches Q, bien que celles-ci présentent 20 éruptions sur la partie centrale du soleil, sont plutôt associés à une diminution de l'activité géomagnétique, alors que ce sont seulement ceux des 36 taches R, sur lesquelles on a observé 26 éruptions (c'est-à-dire la même proportion) sur la partie centrale du soleil, qui sont associés à l'augmentation de l'activité géomagnétique.

2. *Étude des taches qui sont le siège d'éruptions chromosphériques particulièrement fréquentes.* — Pour définir ces taches nous avons appliqué à la partie du cycle solaire que nous utilisons des méthodes statistiques du

même type que celles appliquées par R. G. Giovanelli [5] à un cycle antérieur. Nous avons retenu 83 taches que nous qualifions de particulièrement éruptives parce que chacune d'entre elles a présenté par unité d'aire une fréquence d'éruptions au moins deux fois plus forte que celle observée en moyenne pour toutes les taches formées sur le soleil pendant la même époque. Au contraire nous considérons 123 autres taches comme peu éruptives parce que l'on y a observé une fréquence d'éruptions égale au plus pour chacune d'elles à la moitié de la fréquence moyenne observée pour toutes les taches. La seule observation optique nous inciterait à les qualifier respectivement d'actives et de non actives. Cependant si nous appliquons comme précédemment la méthode des époques superposées [4] successivement aux 54 taches Q et 29 taches R qui constituent le groupe des taches éruptives et aux 83 taches Q et 40 taches R qui sont particulièrement peu éruptives, nous obtenons la figure 2. Nous voyons que le passage des 54 taches Q très éruptives, c'est-à-dire optiquement actives, n'entraîne pas plus de variation significative de l'activité géomagnétique que celui des 83 taches Q non éruptives. Inversement celui des 40 taches R non éruptives, c'est-à-dire optiquement non actives, entraîne une augmentation de l'activité géomagnétique aussi significative que celle observée avec le passage des 29 taches éruptives.

En conclusion, malgré le nombre encore trop restreint des taches que nous avons pu utiliser, notre étude confirme tout d'abord qu'il existe une liaison entre le passage de certaines taches au méridien central du soleil et une recrudescence de l'activité géomagnétique. Elle permet aussi de préciser que le phénomène physique qui réalise cette liaison est rattaché plus étroitement au caractère radioélectrique des taches qu'à leur caractère éruptif.

RADIOASTRONOMIE. — *Nouveau réseau pour l'observation radioastronomique de la brillance sur le Soleil à* 9 350 Mc/s. Note de M. **Jacques Arsac**, présentée par M. André Danjon.

Réalisation d'un réseau transmettant, avec leur véritable amplitude, les six premiers harmoniques de Fourier de la répartition de brillance observée. Son utilisation pour l'étude du Soleil.

Un nouveau dispositif destiné à l'étude de la répartition de brillance radioélectrique sur la surface du disque solaire, à la fréquence de 9 350 Mc/s vient d'être expérimenté à Marcoussis (S.-et-O.).

Considérons un réseau de N antennes disposées suivant une droite orientée

---

([5]) *Astrophys. J.*, 89, 1939, p. 555.

Est-Ouest, toutes équidistantes d'une même longueur a. L'ensemble n'est directif que dans le plan Δ passant par la ligne d'antennes, par le centre du Soleil à son passage au méridien, et perpendiculaire au plan méridien. On étudie, non la brillance en chaque point du disque mais seulement la valeur de cette brillance intégrée perpendiculairement à Δ. Soit $f(\theta)$ cette fonction. Nous désignerons par $g(\theta)$ le « facteur de réseau » (1) $g(\theta)=\sum_{-N}^{N} a_p e^{pi\frac{2\pi a\theta}{\lambda}}$; les coefficients a_p sont fonction des gains des antennes du réseau. Dans le cas du Soleil la fonction $f(\theta)$, nulle en dehors d'un intervalle $-\beta, +\beta$ (β est pris égal à $\lambda/2a$ et supérieur au diamètre apparent du disque) peut être représentée dans cet intervalle par une série trigonométrique : $f(\theta)=\sum_{-\infty}^{\infty} \alpha_p e^{pi\frac{\pi\theta}{\beta}}$. La puissance reçue par un tel dispositif est fonction de l'angle θ des directions du centre du disque et de l'axe du réseau :

$$P(\theta)=\sum_{-N}^{N} a_p \alpha_p e^{pi\frac{\pi\theta}{\beta}}$$

Le réseau uniforme, (toutes les antennes ont même gain) a été utilisé par Christiansen (2). Dans ce cas $a_p = N+1-p$. $P(\theta)$ ne comprend que les N premiers harmoniques de $f(\theta)$, les harmoniques de rang élevé étant transmis avec une amplitude plus petite que ceux de rang faible. Ceci est peu favorable à la reproduction des variations rapides de $f(\theta)$.

Pour calculer notre réseau, nous avons cherché à réaliser la meilleure approximation quadratique moyenne de $f(\theta)$ par $P(\theta)$. On sait que ce résultat est atteint si tous les a_p sont égaux (3). On ne peut l'obtenir qu'en annulant certains des gains des antennes du réseau.

Le dispositif utilisé est le suivant : quatre antennes identiques alignées sur une droite Est-Ouest, sont connectées à un même récepteur par des longueurs de ligne égales. Elles ont pour abscisses sur cette droite o, a, $4a$, $6a$. Le facteur de réseau de l'ensemble est :

$$g(\theta)=4+2\cos\frac{2\pi a\theta}{\lambda} + 2\cos\frac{4\pi a\theta}{\lambda}+2\cos\frac{6\pi a\theta}{\lambda}+2\cos\frac{8\pi a\theta}{\lambda}+2\cos\frac{10\pi a\theta}{\lambda}+2\cos\frac{12\pi a\theta}{\lambda}.$$

Il présente de forts lobes secondaires (le premier est à 25 % du lobe central).

Le système que nous utilisons fournit donc les mêmes harmoniques de $f(\theta)$

---

(1) SILVER, *Microwave Antenna Theory and Design*, p. 258.

(2) CHRISTIANSEN, *Austr. J. of Physics*, 6, 1953, p. 262.

(3) HARDY et ROGOSINSKY, *Fourier Series*.

qu'un réseau uniforme à sept antennes, *mais il les fournit tous avec leur véritable amplitude*, alors que dans le réseau uniforme, le dernier harmonique a son amplitude réduite au 1/6 de sa valeur. D'un point de vue mathématique, on peut dire que le réseau uniforme fournit la somme de Fejer d'ordre 6 de $f(\theta)$ (3)

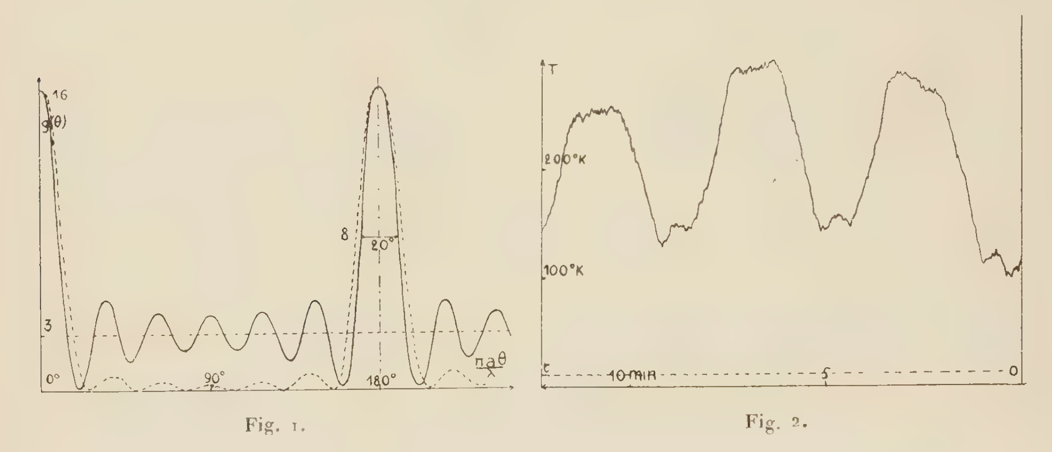


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1 — Trait interrompu : réseau uniforme.

Fig. 2. — En pointillé : niveau de référence : ciel (10° K).

alors que notre réseau en fournit la somme de Fourier. Il en résulte pour notre réseau un phénomène de Gibbs plus important (lobes secondaires plus importants) mais une reproduction plus précise de $f(\theta)$. Le lobe central ainsi obtenu est de 20 % plus étroit que celui fourni par le réseau uniforme.

Dans le dispositif utilisé $a = 58\lambda$. La longueur totale du réseau est 348λ (11,20 m). La largeur du lobe à demi-puissance est 6′. Le miroir continu fournissant la même largeur de lobe à demi-puissance aurait 15 m de long. Les antennes utilisées sont des miroirs paraboliques de 1,10 m de diamètre. Nous donnons en figure 2 l'enregistrement du passage du Soleil devant un tel réseau.

Notons qu'il n'est pas sûr que l'on ait toujours intérêt en radioastronomie à réduire les lobes secondaires d'un aérien (4), (5) si l'on désire que l'enregistrement reproduise le mieux possible, au sens des moindres carrés, la répartition de brillance étudiée.

Le système décrit est le seul permettant d'obtenir, avec des antennes toutes identiques, les N premiers harmoniques de f, sans omission ni répétition. On peut montrer qu'il existe des dispositifs, comprenant un plus grand nombre d'antennes, toutes identiques entre elles, reproduisant un plus grand nombre

---

(4) *Schelkunoff B. S. T. J.*, 22, 1943, p. 80.

(5) Dolph, *P. I. R. E.*, 34, 1946, p. 335.

d'harmoniques de f, certains d'entre eux étant répétés deux ou trois fois. L'erreur quadratique moyenne n'est pas rendue minimum, mais elle est en général comparable à celle que fournirait un réseau de Dolph ([5]) d'une réalisation plus délicate.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les équations du champ généralisé d'Einstein-Schrödinger.* Note de Mme **Judith Winogradzki**, présentée par M. Louis de Broglie.

On considère les équations du champ qui résultent du principe variationnel le plus simple. Si l'on considère g_{ik} comme le champ généralisé, les équations auxquelles satisfait ce champ sont les conditions de compatibilité des équations déterminant Γ^i_{km} et ont un caractère d'invariance, essentiel, que ne possèdent pas les équations d'Euler. Si l'on considère g_{ik}, Γ_i comme le champ généralisé, le formalisme est presque classique.

Considérons un Univers affine et métrique dont la métrique est donnée par un tenseur du second rang et les équations du champ qui résultent du principe variationnel $\delta\int \mathfrak{g}^{rs}\,R_{rs}\,d\tau = 0$, Γ^i_{km} et g_{ik} variant indépendamment l'un de l'autre sous les conditions aux limites habituelles ([1]). Nous appellerons « équations (Γ) » les équations obtenues en faisant varier Γ^i_{km}, « équations (g) » celles obtenues en faisant varier g_{ik}, « équations géométriques » les équations qui déterminent la connexion affine en fonction du champ gravifique généralisé et « équations physiques » celles auxquelles satisfait ce champ, compte tenu des équations géométriques. Les équations physiques ne contiennent que le champ gravifique généralisé et ses dérivées.

1. Considérons g_{ik} comme le champ gravifique généralisé ([1]). Dans le cas particulier d'un Univers à connexion affine et tenseur métrique symétriques, les équations géométriques sont les équations (Γ) et les équations physiques les équations (g); les équations géométriques indiquent que l'Univers est riemannien. Dans le cas général, non seulement les équations (Γ) mais aussi les équations (g) sont des équations géométriques. Les équations (Γ) déterminent la connexion affine en fonction du tenseur métrique, de ses dérivées premières et du vecteur de torsion. Les équations (g) donnent le rotationnel du vecteur de torsion en fonction du tenseur métrique, de ses dérivées premières et secondes. La connexion affine seule étant considérée comme fonction inconnue, ni les équations (Γ), ni les équations (g) ne sont nécessairement compatibles. Les équations auxquelles doit satisfaire le tenseur métrique afin

([1]) A. Einstein et B. Kaufman, *Sur l'état actuel de la théorie générale de la gravitation.* Dans *Louis de Broglie, Physicien et Penseur*, Albin Michel, Paris, 1953. Nous utilisons les notations de ce Mémoire. De plus, conformément à l'usage $\tilde{\mathfrak{g}}^{ik} \equiv \mathfrak{g}^{ki}$, $\tilde{\Gamma}^i_{km} \equiv \Gamma^i_{mk}$ et $\tilde{R}_{ik}(\Gamma^\alpha_{\beta\gamma}) \equiv R_{ik}(\tilde{\Gamma}^\alpha_{\beta\gamma})$.

qu'elles le soient, forment le système des équations physiques. Ces équations ont un caractère d'invariance que ne possèdent pas les équations géométriques, c'est-à-dire les équations d'Euler. En particulier, les principes variationnels correspondant aux pseudoscalaires $\mathfrak{g}^{rs}R_{sr}$, $\mathfrak{g}^{rs}\tilde{R}_{rs}$, $\mathfrak{g}^{rs}\tilde{R}_{sr}$ — généralisations aussi immédiates que $\mathfrak{g}^{rs}R_{rs}$ de la densité de courbure de l'Univers à connexion affine et tenseur métrique symétriques — donnent les mêmes équations physiques, mais non pas les mêmes équations géométriques.

Si l'on considère comme les inconnues les composantes de la connexion affine, le système

$$(\Gamma) \qquad \frac{\delta}{\delta \Gamma^i_{km}}(\mathfrak{g}^{rs}R_{rs}) = \mathfrak{g}^{km}{}_{;i} + \mathfrak{g}^{km}\Gamma_i + \delta_i^m(\mathfrak{g}^{rs}\Gamma^k_{rs} + \mathfrak{g}^{kr}{}_{,r}) = 0,$$

δ désignant la dérivation hamiltonienne, n'est manifestement pas compatible quel que soit le tenseur métrique puisque, en contractant les indices i et k, on obtient $\mathfrak{g}^{\underset{\vee}{mr}}{}_{,r} = 0$. On sait qu'à condition d'exclure certaines métriques très particulières, cette condition de compatibilité nécessaire (C_Γ) est suffisante et que, si elle est satisfaite, la solution générale de (Γ) peut s'écrire

$$\Gamma^i_{km} = \underset{0}{\hat{\Gamma}}{}^i_{km} + \frac{2}{3}\delta^i_k \Gamma_m,$$

$\underset{0}{\hat{\Gamma}}{}^i_{km}$ étant la solution (unique) du système $\Gamma_i = 0$, $\mathfrak{g}^{\underset{+-}{km}}{}_{;i} = 0$ [2], [3]. L'accent circonflexe désigne une fonction du tenseur métrique et de ses dérivées; de même dans ce qui suit. En remplaçant la connexion affine par cette solution générale de (Γ) et en posant $F\left(\underset{0}{\hat{\Gamma}}{}^i_{km}\right) = \underset{0}{\hat{F}}$, le système ($g$) s'écrit

$$(g) \qquad \frac{\delta}{\delta \mathfrak{g}^{ik}}(\mathfrak{g}^{rs}R_{rs}) \equiv R_{ik} = \underset{0}{\hat{R}}_{ik} + \frac{2}{3}(\Gamma_{i,k} - \Gamma_{k,i}) = 0.$$

Si l'on considère comme la fonction inconnue le vecteur de torsion Γ_i, les conditions (C_g) auxquelles doit satisfaire le tenseur métrique afin que le système (g) soit compatible sont évidentes : $\underset{0}{\hat{R}}_{\underset{-\!-}{ik}} = 0$, Cycl $\underset{0}{\hat{R}}_{\underset{\vee}{ik},m} = 0$, Cycl désignant la somme des permutations circulaires.

Comme les équations physiques ne contiennent que le tenseur métrique et ses dérivées, elles sont invariantes par rapport aux λ-transformations [4] ainsi que par rapport à la transposition de Γ^i_{km}. Elles sont aussi invariantes par rapport à la transposition de $\mathfrak{g}^{ik}$. Pour (C_Γ) c'est évident. Montrons-le pour (C_g). En effet, la transposition de $\mathfrak{g}^{ik}$ transforme $\mathfrak{g}^{\underset{+-}{ik}}{}_{;m}$ en $\mathfrak{g}^{\underset{-+}{ki}}{}_{;m}$. On a donc

---

([2]) E. SCHRÖDINGER, *Proc. R. Irish Acad.*, **51**, 1947, p. 163.

([3]) M. A. TONNELAT, *J. Phys. Rad.*, **12**, 1951, p. 81; **16**, 1955, p. 21.

([4]) J. WINOGRADZKI, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1359.

$\hat{\underset{0}{\Gamma}}{}^{i}_{km}(\tilde{\mathfrak{g}}^{\alpha\beta}) = \hat{\underset{0}{\Gamma}}{}^{i}_{km}(\mathfrak{g}^{\alpha\beta})$. Or

$$(\Sigma)\quad \begin{cases} \tilde{R}_{\underline{ik}} = R_{\underline{ik}} + (\Gamma_{i,k} + \Gamma_{k,i}) - 2\Gamma^{r}_{\underline{ik}}\Gamma_{r}, \\ \tilde{R}_{\overset{\vee}{ik}} = - R_{\overset{\vee}{ik}} - (\Gamma^{r}_{\underline{ir},k} - \Gamma^{r}_{\underline{kr},i}) + 2\Gamma^{r}_{\overset{\vee}{ik}}\Gamma_{r}. \end{cases}$$

D'où, comme $\hat{\underset{0}{\Gamma}}_{i} = 0$ et $\hat{\underset{0}{\Gamma}}{}^{r}_{\underline{ir},k} - \hat{\underset{0}{\Gamma}}{}^{r}_{\underline{kr},i} = 0$ (²), $\hat{\tilde{\underset{0}{R}}}_{\underline{ik}} = \hat{\underset{0}{R}}_{\underline{ik}}$ et $\hat{\tilde{\underset{0}{R}}}_{\overset{\vee}{ik}} = -\hat{\underset{0}{R}}_{\overset{\vee}{ik}}$.

Remarque. — Désignons par $\underset{0}{\Gamma}{}^{i}_{km}$ (sans accent circonflexe) une connexion affine dont le vecteur de torsion est nul. Posons $\mathbf{F}(\underset{0}{\Gamma}{}^{i}_{km}) = \underset{0}{\mathbf{F}}$. Il résulte de ($\Sigma$) que $\tilde{\underset{0}{R}}_{\underline{ik}} = \underset{0}{R}_{\underline{ik}}$ et $\tilde{\underset{0}{R}}_{ik} = -\underset{0}{R}_{\overset{\vee}{ik}} - (\underset{0}{\Gamma}{}^{r}_{ir,k} - \underset{0}{\Gamma}{}^{r}_{kr,i})$, d'où $\text{Cycl}\, \tilde{\underset{0}{R}}_{\overset{\vee}{ik},m} = -\text{Cycl}\, \underset{0}{R}_{\overset{\vee}{ik},m}$.

L'ensemble des équations géométriques n'est invariant par rapport à aucune des transformations considérées.

2. Considérons comme le champ généralisé l'ensemble g_{ik}, Γ_{i} (⁵). Comme dans le cas d'un Univers à connexion affine et tenseur métrique symétriques, les équations (Γ) forment le système des équations géométriques et les équations physiques sont les équations d'Euler obtenues en faisant varier les grandeurs qui représentent le champ généralisé. En effet, les équations physiques sont maintenant les équations (g) et (C_{Γ}); on obtient (C_{Γ}) en faisant varier le vecteur de torsion (²). Le système des équations géométriques et le système des équations physiques possèdent chacun son caractère d'invariance propre. Les équations géométriques sont invariantes par rapport aux λ-transformations; elles ne sont pas invariantes par rapport aux transpositions. Les équations physiques sont invariantes par rapport à la transposition simultanée de Γ^{i}_{km} et de $\mathfrak{g}^{ik}$; l'ensemble des équations physiques n'est pas invariant par rapport à la transposition de Γ^{i}_{km} seul ou de $\mathfrak{g}^{ik}$ seul, ni par rapport aux λ-transformations. Le champ lui-même n'est plus λ-invariant.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Calcul du coefficient de compressibilité adiabatique d'un mélange gazeux*. Note de M. **Michel Hénon**, présentée par M. André Danjon.

On calcule le coefficient de compressibilité adiabatique dans certaines conditions, en vue de l'application à l'étude des étoiles pulsantes.

On se propose de calculer le coefficient de compressibilité adiabatique γ_1 pour un mélange gazeux dans les conditions suivantes :

1° On tient compte de la pression de radiation.

2° On tient compte de l'ionisation ; on suppose cependant que seule l'ionisation de l'hydrogène varie au cours de la transformation adiabatique, les autres

(⁵) A. Lichnerowicz, *J. Rat. Mech. Anal.*, 3, 1954, p. 487.

éléments étant totalement ionisés. Ces conditions correspondent à l'utilisation du coefficient γ_1 dans le calcul des pulsations d'étoiles [1].

La pression totale est

$$P = p_r + p_g = \frac{1}{3} a T^4 + \frac{NkT}{V},$$

N est le nombre total de particules (atomes + électrons). On pose

$$(1) \qquad \beta = \frac{p_g}{P}, \qquad 1 - \beta = \frac{p_r}{P}.$$

L'énergie interne d'une masse donnée du mélange est

$$U = a T^4 v + \frac{3}{2} NkT + N_H \chi_H x,$$

ou N_H est le nombre d'atomes d'hydrogène, χ_H le potentiel d'ionisation et x le degré d'ionisation de l'hydrogène. En utilisant (1), cette relation devient

$$(2) \qquad U = PV\left(3 - \frac{3}{2}\beta\right) + N_H \chi_H x.$$

La transformation adiabatique satisfait la relation

$$dU + P\,dV = 0$$

ou encore, en utilisant (1) :

$$(3) \qquad \frac{dP}{P}\left(3 - \frac{3}{2}\beta\right) + \frac{dV}{V}\left(4 - \frac{3}{2}\beta\right) - \frac{3}{2} d\beta + \beta \frac{N_H}{N} \frac{\chi_H}{kT} dx = 0.$$

En dérivant (1), on obtient deux nouvelles relations

$$(4) \qquad \frac{d\beta}{\beta} = \frac{dN}{N} + \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} - \frac{dV}{V},$$

$$(5) \qquad \frac{d\beta}{1 - \beta} = 4\frac{dT}{T} - \frac{dP}{P}.$$

D'autre part, le degré d'ionisation x est donné par la formule de Saha, que l'on dérive :

$$(6) \qquad \frac{dx}{x(1 - x)} = -\frac{dN_e}{N_e} + \frac{dV}{V} + \left(\frac{3}{2} + \frac{\chi_H}{kT}\right)\frac{dT}{T},$$

où N_e est le nombre d'électrons. L'ionisation de l'hydrogène étant seule à varier, on a

$$(7) \qquad dN = dN_e = N_H\,dx.$$

Enfin γ_1 est défini par

$$(8) \qquad \frac{dP}{P} = -\gamma_1 \frac{dV}{V}.$$

---

[1] S. Rosseland, *The pulsation theory of variable stars*, p. 17 à 20.

L'élimination de $d\rho/\rho$, dT/T, dV/V, $d\beta$, dx, dN, dN_e entre les équations (3) à (8) conduit aisément à la formule cherchée

$$\gamma_1 = \beta + \frac{\left[\dfrac{N}{N_H x(1-x)} + \dfrac{N}{N_e}\right](4-3\beta)^2 + 2\beta(4-3\beta)\dfrac{\chi_H}{kT} + \dfrac{3}{2}\beta^2}{\left[\dfrac{N}{N_H x(1-x)} + \dfrac{N}{N_e}\right]\left(12 - \dfrac{21}{2}\beta\right) + \beta\left(\dfrac{3}{2} + \dfrac{\chi_H}{kT}\right)^2}.$$

On peut remarquer que la suppression de l'une ou l'autre des conditions 1° et 2° énoncées au début de ce texte conduisent à des simplifications de la formule :

1° Si l'on néglige la pression de radiation : $\beta = 1$, et la formule devient

$$\gamma_1 = 1 + \frac{\dfrac{N}{N_H x(1-x)} + \dfrac{N}{N_e} + 2\dfrac{\chi_H}{kT} + \dfrac{3}{2}}{\dfrac{3}{2}\left[\dfrac{N}{N_H x(1-x)} + \dfrac{N}{N_e}\right] + \left(\dfrac{3}{2} + \dfrac{\chi_H}{kT}\right)^2}.$$

C'est un résultat déjà publié, notamment par E. Schatzman [2] (avec des notations un peu différentes).

2° Si l'on néglige la variation de l'ionisation de l'hydrogène, c'est-à-dire si on prend $x = 0$ ou $x = 1$, la formule se réduit à celle que donne S. Rosseland [3].

3° Si l'on lève simultanément les conditions 1° et 2° on obtient, comme il est naturel, la valeur $\gamma_1 = 5/3$ de gaz parfaits.

THERMODIFFUSION. — *Sur une méthode optique d'étude de l'effet Soret dans les solutions ioniques.* Note (*) de M. **Jacques Chanu** et Mlle **Jacqueline Lenoble**, présentée par M. Eugène Darmois.

Un montage optique utilisant le principe des franges d'Young a été mis au point pour étudier la thermodiffusion dans les solutions d'électrolytes ; les résultats obtenus pour des solutions de ClNa et ClK dans plusieurs séries de mesures concordent entre eux d'une façon satisfaisante.

Une étude systématique de l'effet Soret présente une particulière importance dans le comportement hydrothermodynamique des solutions aqueuses d'électrolytes [1].

Cette étude peut être envisagée de deux manières principales :

— soit en laissant le phénomène se manifester à « l'état pur » [2] en bloquant toute action perturbatrice due à la convection ;

— soit au contraire en utilisant la convection pour augmenter l'effet (appareil de Clusius-Dickel) [2] et [3].

---

(2) *Acad. Roy. Belgique, Bull. Cl. Sc*, 5e série, 39, 1953.

(3) *Loc. cit.*, p. 77.

(*) Séance du 21 février 1955.

(1) J. Chanu, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 390.

(2) S. R. de Groot, *Thèse*, Amsterdan (1945).

(3) I. Prigogine, L. de Broukère et R. Amand, *Physica*, 16, 1950, p. 851.

C'est la première que nous avons envisagée ici en utilisant en premier lieu une méthode de détection optique déjà employée par Tanner ([4]) et Thomaes ([5]) dont le principe consiste à suivre la variation de l'indice de réfraction dû au gradient de concentration dans la solution, ce dernier résultant d'un gradient thermique.

La cellule employée est constituée par un cadre de verre de 100 mm de côté serré entre deux plans de laiton protégés par un vernis contre l'action corrosive

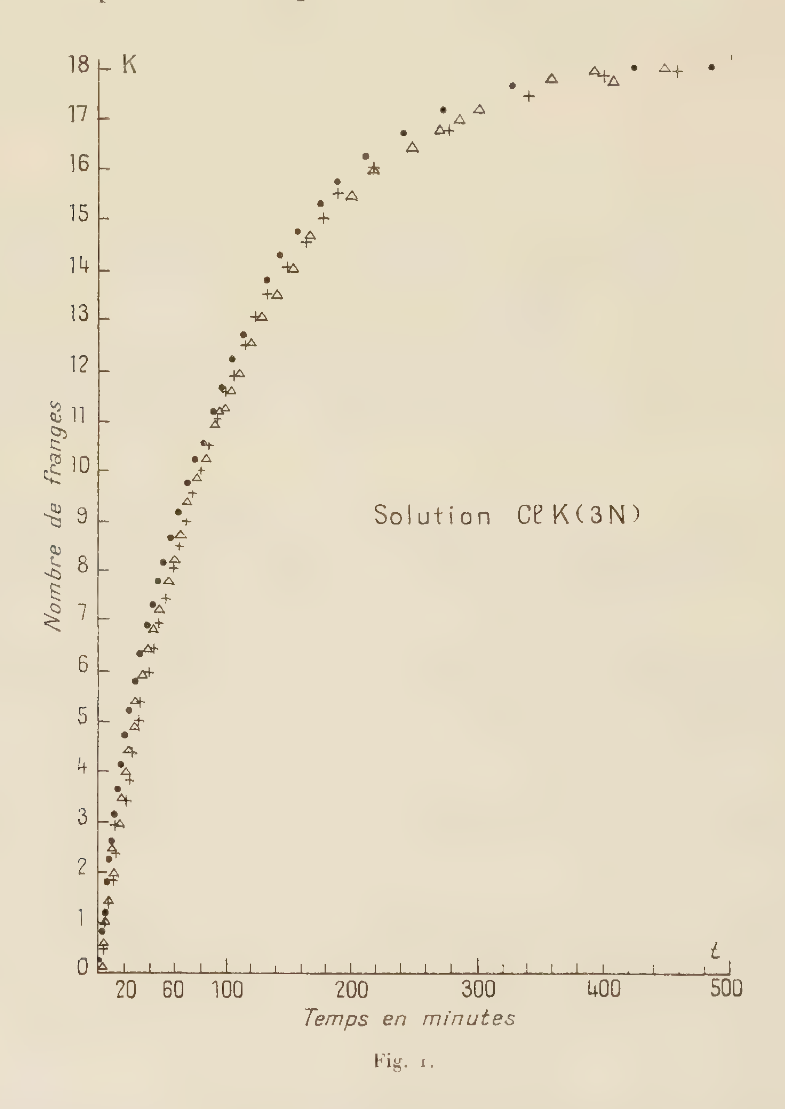


Fig. 1.

du milieu expérimenté et maintenus horizontaux. La hauteur de la cuve (10,8 mm) a été choisie de manière à ramener la constante de temps du phénomène à une

---

([4]) *Trans. Fas. Soc.*, 23, 1927, p. 75; *Trans. Fas, Soc.*, 49, 1953, p. 611.
([5]) *Physica*, 17, 1951, p. 885.

valeur acceptable pour les mesures. Les plans de laiton peuvent être amenés à des températures déterminées par des circulations d'eau de façon à instituer au sein de la solution un gradient thermique vertical ascendant. Dans ces conditions par gravité ($\partial\rho/\partial\tau < 0$) les courants de convection s'évanouissent rapidement. L'eau chaude est fournie par un thermostat et l'eau froide est celle d'un réservoir de grand volant thermique injectée par une pompe; les températures stables à quelques centièmes de degré près, sont contrôlées par des thermomètres au 1/100e de degré. Éventuellement une correction est faite pour tenir compte de la variation d'indice causée par la faible variation de température.

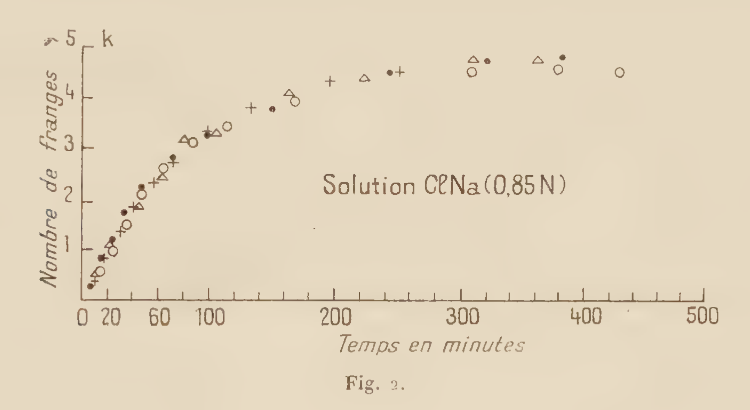


Fig. 2.

Le montage optique est celui des fentes d'Young. Un collimateur éclairé par la raie verte d'une lampe à mercure envoie sur la cellule un faisceau parallèle. Deux fentes horizontales distantes de 4 mm sont placées devant la cellule parallèlement aux plans de chauffage. Après la cuve une lentille focalise le faisceau et dans le plan conjugué de la fente d'entrée on observe avec un microscope à faible grossissement un système de franges dû à l'interférence des 2 pinceaux de lumière ayant traversé la cuve à des hauteurs différentes.

Le gradient de température établi et maintenu constant dans la cellule, pour un corps pur (eau par exemple) le système de franges prend rapidement une position d'équilibre; au contraire pour une solution présentant un effet Soret, au bout d'un temps t après l'établissement de l'équilibre thermique, il existe entre les hauteurs de la cellule où traversent les 2 pinceaux une différence de concentration δc à laquelle correspond une différence d'indice $\delta n = \delta c(\partial n/\partial c)$ et on observe devant le réticule du microscope un déplacement de $k = l\delta n/\lambda$ franges où l est la longueur du trajet optique dans la cuve et λ la longueur d'onde de la lumière employée.

A titre d'exemple nous donnons nos résultats sous la forme k fonction de t pour une solution de ClNa (0,85 N) et pour une solution de ClK (3 N) avec une différence de température entre les plaques de 12°C. Les différents points qui se rapportent à trois ou quatre séries de mesures présentent entre eux un accord satisfaisant (*fig.* 1 et 2).

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Absorption, réflexion et transmission partielles simultanées d'une onde plane uniforme par une couche mince métallique.* Note de M. **Marcel Gourceaux**, présentée par M. Louis de Broglie.

Unités employées : système mixte UES - UEM (avec $c = 3.10^{10}$.)

En coordonnées cartésiennes rectangulaires $Oxyz$, considérons une onde électromagnétique plane uniforme se propageant dans le vide, son plan restant parallèle au plan yOz (avec vecteur-champ magnétique H parallèle à l'axe $y'y$ et vecteur-champ électrique E parallèle à l'axe $z'z$)

Supposons en outre que le plan yOz soit recouvert par une couche mince métallique d'épaisseur e (par définition

$$e = \frac{c}{\sqrt{2\pi\gamma\mu\omega}},$$

quantité classique appelée « effet de peau ») et que l'onde précédemment définie, se propageant dans le sens positif de $x'x$, joue le rôle d'onde incidente.

La couche mince absorbe alors une partie de l'énergie apportée par l'onde incidente et donne naissance à une onde réfléchie et à une onde transmise.

L'onde incidente étant définie par

$$\begin{cases} E = A\cos\omega\left(t - \dfrac{x}{c}\right), \\ H = -A\cos\omega\left(t - \dfrac{x}{c}\right), \end{cases}$$

l'onde réfléchie sera donnée par

$$E = H = B\cos\omega\left(t + \frac{x}{c}\right)$$

et l'onde transmise par

$$E = -H = C\cos\omega\left(t - \frac{x}{c}\right).$$

Les conditions aux limites permettent de calculer B et C en fonction de A. On trouve

$$B = -\frac{uA}{u+2} \qquad \text{et} \qquad C = \frac{2A}{u+2}$$

avec $u = 4\pi\gamma e/c$, γ étant la conductibilité du métal constituant la couche mince.

Détermination des énergies absorbée, réfléchie et transmise à partir de l'énergie incidente.

On sait que l'énergie portée par unité d'aire sur une onde plane uniforme est proportionnelle au carré de l'amplitude commune à E et H. L'équation « énergie incidente = énergie réfléchie + énergie transmise + énergie absorbée » peut donc se traduire par

$$A^2 = B^2 + C^2 + Q,$$

l'énergie absorbée étant proportionnelle à Q.

Le calcul donne :

$$Q = A^2 \frac{4u}{(u+2)^2}.$$

D'où le bilan énergétique :

énergies incidente : A^2;

réfléchie : $B^2 = A^2 \frac{u^2}{(u+2)^2}$;

transmise : $C^2 = A^2 \frac{4}{(u+2)^2}$;

absorbée : $Q = A^2 \frac{4u}{(u+2)^2}$.

Si l'on fait croître l'épaisseur e à partir de zéro :

1° l'énergie réfléchie croît,

2° l'énergie transmise décroît,

3° l'énergie absorbée croît, *passe par un maximum* puis décroît.

Ce maximum est particulièrement remarquable : il est obtenu pour $u = 2$, c'est-à-dire si

$$e = \frac{c}{2\pi\gamma}.$$

L'énergie absorbée est alors égale à la moitié de l'énergie incidente (soit une absorption très supérieure à celle qu'on obtiendrait en utilisant le même métal bon conducteur à l'état massique et non en couche mince); l'énergie réfléchie et l'énergie transmise valent alors chacune le quart de l'énergie incidente.

La présente Note complète les résultats que j'ai précédemment signalés relativement à la détermination des épaisseurs pour lesquelles les couches minces possèdent des propriétés remarquables, tant en ce qui concerne l'absorption de l'énergie (1) que son rayonnement (2).

---

(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1607.

(2) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 170.

OPTIQUE. — *Sur l'absorption du rayonnement ultraviolet par l'eau distillée.* Note de M[lle] **Jacqueline Lenoble** et M. **Bernard Saint-Guilly**, présentée par M. Jean Cabannes.

Le coefficient d'absorption de l'eau distillée a été mesuré entre 4 000 et 2 200 Å par spectrophotométrie photographique, avec des tubes d'eau de 4 et 1 m de longueur.

L'eau pure présente dans le proche ultraviolet une transparence assez grande, que la présence d'impuretés à l'état de traces peut perturber rapidement; la difficulté d'obtenir de l'eau de bonne qualité jointe à la difficulté des mesures de faibles absorptions explique le peu de résultats qui ont été donnés pour le domaine ultraviolet et la dispersion de ces résultats (on trouve pour la longueur d'onde 3 000 Å des valeurs du coefficient népérien d'absorption de 0,09 et 2,1 m^{-1}.) En dehors de quelques mesures limitées aux radiations inférieures à 3 000 Å ou supérieures à 3 600 Å, les deux séries de mesures les plus complètes sont celles de Sawyer (1) et celles de Dawson et Hulburt (2), dont nous comparerons plus loin les résultats aux nôtres.

Il nous a donc semblé utile, avant d'aborder l'étude de l'absorption de l'eau de mer, de faire une série de mesures sur l'eau distillée.

L'eau distillée, préparée juste avant les mesures, ne présente sans doute pas une pureté parfaite, mais est d'une bonne qualité, facile à préparer et bien constante. Un essai sur de l'eau bidistillée, préparée avec le plus grand soin, mais malheureusement conservée un certain temps en bouteilles, a donné, à la précision de nos mesures, des valeurs analogues à celles de l'eau distillée.

La méthode employée pour les mesures est la spectrophotométrie photographique; la source est une lampe à hydrogène et le spectrographe à optique de quartz a une dispersion telle que le spectre entre 4 000 et 2 500 Å est étalé sur environ 10 cm. L'eau à étudier est placée sur un faisceau parallèle dans un grand tube de matière plastique fermé aux deux extrémités par des fenêtres de quartz; les mesures ont été faites entre 4 000 et 2 650 Å avec un tube de 4 m de longueur et entre 3 500 et 2 200 Å avec un tube de 1 m.

Les valeurs du coefficient népérien d'absorption (en m^{-1}) données dans le tableau représentent la moyenne de cinq mesures avec chaque tube; la précision à attendre est environ de 0,02 m^{-1} pour les mesures faites avec le grand tube et 0,08 m^{-1} pour les mesures avec le petit tube; les cinq séries de mesures concordent à cette précision et dans la région commune aux deux tubes, l'accord entre eux est également raisonnable.

(1) W. R. Sawyer, *Conts. Can. Biol. and Fish.*, 7, 1931, p. 75.

(2) L. H. Dawson et E. O. Hulburt, *J. Opt. Soc. Amer.*, **24**, 1934, p. 175.

A titre de comparaison, nous avons porté également dans ce tableau les valeurs de Sawyer [1] et celles de Dawson et Hulburt [2] qui, tout en restant du même ordre de grandeur, semblent à partir de 3 700 Å nettement plus fortes que les nôtres.

Coefficient népérien de l'eau distillée (en m^{-1}).

	Tube			Mesures	
λ (Å).	4 m.	1 m.	Moyenne.	de Sawyer.	de Dawson et Hulburt.
4000..........	0,12			0,07	0,08
3950..........	0,13				
3900..........	0,13	–	–	0,10	–
3850..........	0,13	–	–	–	–
3800..........	0,14	–	–	0,15	0,13
3750..........	0,14	–	–	–	–
3700..........	0,15	–	–	0,20	–
3650..........	0,15	–	–	–	–
3600..........	0,16	–	–	0,28	0,19
3550..........	0,17	–	–	–	–
3500..........	0,17	0,18	0,18	0,33	–
3450..........	0,18	0,21	0,19	–	–
3400..........	0,19	0,21	0,20	0,38	0,28
3350..........	0,20	0,21	0,21	–	
3300..........	0,21	0,23	0,22	0,46	
3250..........	0,22	0,23	0,22		
3200..........	0,23	0,23	0,23	0,58	0,43
3150..........	0,25	0,23	0,24	–	
3100..........	0,26	0,25	0,26	0,84	
3050..........	0,29	0,25	0,27	–	
3000..........	0,31	0,25	0,28	–	0,64
2950..........	0,33	0,27	0,30	–	–
2900..........	0,35	0,32	0,34		
2850..........	0,40	0,34	0,37		
2800..........	0,43	0,39	0,41	–	0,77
2750..........	0,47	0,43	0,45	–	–
2700..........	0,47	0,55	0,51		
2650..........	0,49	0,59	0,54		
2600..........	–	0,62	–	–	0,92
2550..........	–	0,68	–	–	–
2500..........	–	0,75	–		
2450..........	–	0,84	–	–	1,35
2400..........	–	0,93	–	–	–
2350..........	–	0,93	–	–	
2300..........	–	0,98	–		
2250..........	–	1,00			
2200..........		1,14	–		

SPECTROSCOPIE. — *Étude du spectre infrarouge des mélanges de gaz chlorhydrique et d'hydrogène comprimés et apparition d'une fréquence de combinaison entre* ClH *et* H_2. Note (*) de MM. **Roger Coulon, Jean Robin** et **Boris Vodar**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'apparition sous pression des bandes normalement interdites faisait penser que des bandes de combinaison de fréquence entre molécules pouvaient être également observées ([1]); de telles combinaisons viennent d'être observées dans des mélanges de CO_2 avec divers gaz ([2]) mais aucune observation analogue n'a été faite jusqu'ici pour un couple de molécules diatomiques différentes où le phénomène serait particulièrement probant. Nous avions essayé de le mettre en évidence il y a plus d'un an sur les mélanges de ClH avec d'autres gaz, mais le montage dont nous disposions ne permettait que l'usage de cuves de faible épaisseur et le résultat a été négatif; ce n'est que récemment que nous avons pu modifier ce montage et obtenir ainsi les résultats qui vont être décrits.

Nous avons utilisé une cuve en acier inoxydable de longueur $l = 42$ cm munie de fenêtres de quartz et plongée dans un bain maintenu à une température de 105° C. Le spectromètre Perkin-Elmer modèle 12 C modifié en double passage était muni d'une lampe à arc au zirconium, d'un prisme de fluorure de lithium et d'un récepteur au sulfure de plomb. L'hydrogène a été comprimé par une méthode déjà décrite ([3]) jusqu'à plus de 800 atm. La densité de ClH a été déterminée par l'introduction d'une quantité connue de celui-ci dans la cuve.

La figure 1 représente les variations du coefficient d'extinction ε $[\varepsilon = (1/l)\log_{10}(I_0/I)]$ en fonction du nombre d'onde ν en cm^{-1} pour 106 amagats de ClH, puis additionné de diverses pressions de H_2, enfin 500 atm. de H_2 pur. On observe l'apparition d'une bande d'absorption (A) dont le centre est situé vers 7050 cm^{-1}. Cette fréquence concorde avec la somme des fréquences fondamentales de ClH (2886 cm^{-1}) et de H_2 (4155 cm^{-1}), soit 7041 cm^{-1}. Dans les mêmes conditions d'épaisseur et de densité, un phénomène semblable n'a pu être mis en évidence dans le cas des mélanges ClH + N_2 et ClH + O_2.

D'autre part, on notera un accroissement considérable de l'absorption (B) dans la région du deuxième harmonique de ClH, qui se trouve d'ailleurs proche du premier harmonique de H_2 (C).

La figure 2 montre l'allure de cette absorption, à côté de l'absorption de

---

(*) Séance du 21 février 1955.

([1]) J. van Kranendonk, *Thèse*, Amsterdam, 1952.

([2]) J. Fahrenfort et J. A. A. Ketelaar, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 1631.

([3]) S. Robin, *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 145.

ClH gazeux pur à 106 amagats et de ClH liquide, observée sous la même épaisseur (42 cm) à deux températures différentes, +29 et —70°C. Par ailleurs

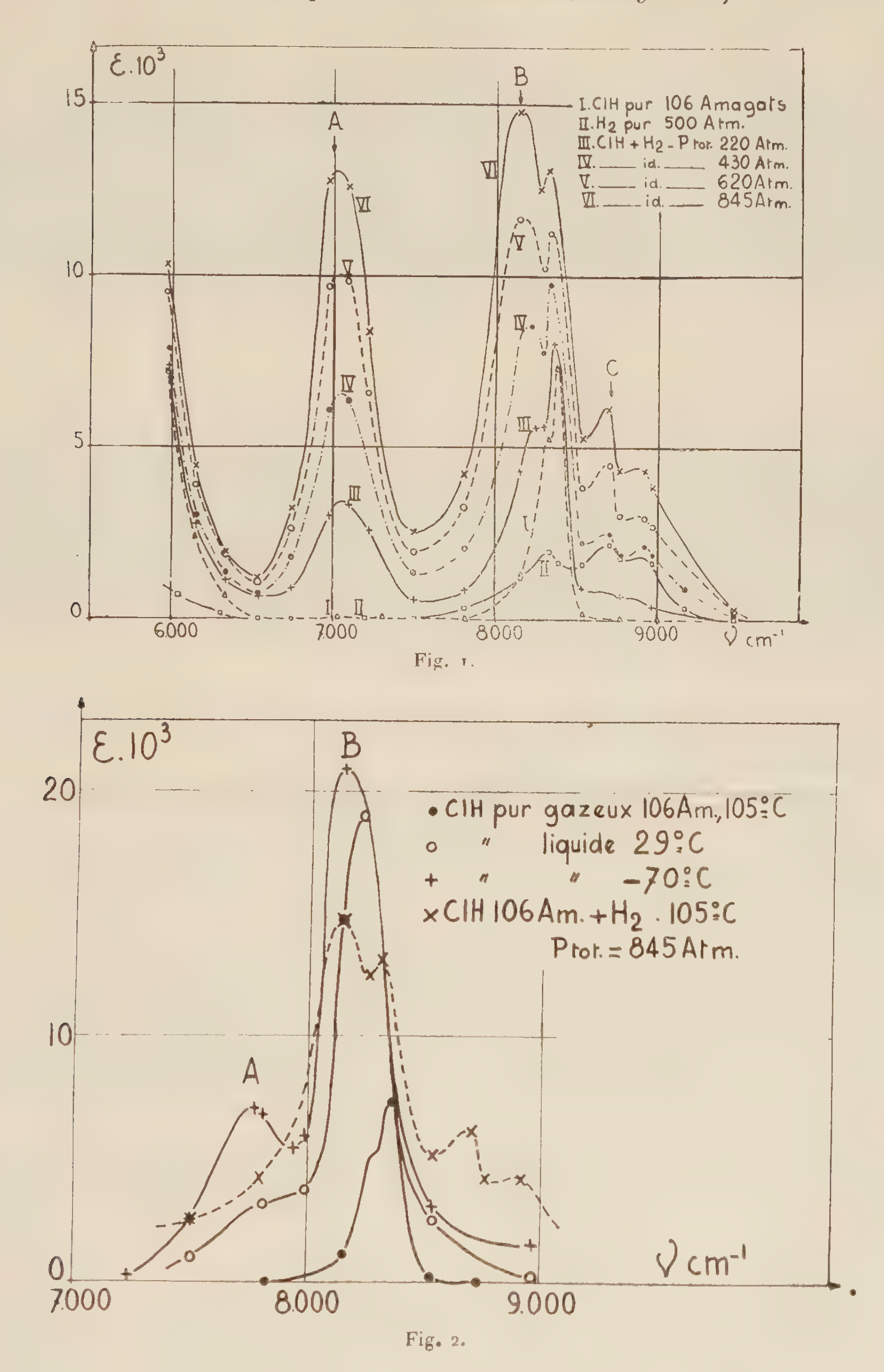


Fig. 1.

Fig. 2.

l'examen de ce spectre de ClH liquide dans la région du deuxième harmonique nous a permis d'observer à basse température l'apparition d'une bande

d'absorption (A *fig.* 2) vers 7 750 cm^{-1} dont l'existence n'avait pas été confirmée depuis que Vodar, Freyman et Yéou Ta l'avaient signalée ([4]).

Il nous semble important de noter que l'intensité de la bande de combinaison ClH + H_2 (A, *fig.* 1) qui apparaît ici est bien supérieure à celle de la bande harmonique (C) induite dans H_2 pur (courbe II, *fig.* 1). Ceci semble indiquer ([5]) qu'une interprétation de l'apparition des fréquences de combinaison dans les mélanges de gaz fondée uniquement sur la distorsion des nuages électroniques au moment d'un choc double ([6]) ne suffit pas dans le cas où l'un des gaz présente un moment dipolaire, comportant ou non une partie permanente. Une discussion de ces résultats sera donnée prochainement.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Le système* $^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$ *du radical* ND *observé en émission dans la décomposition de l'acide azothydrique lourd* N_3D. Note (*) de MM. **Guy Pannetier, Henri Guénebaut** et **Alfred-G. Gaydon**, présentée par M. Paul Pascal.

Sous l'action d'une étincelle électrique, l'acide azothydrique lourd N_3D gazeux se décompose brutalement en émettant une lueur caractéristique. Son analyse spectrale nous a permis d'y mettre en évidence de nouvelles bandes du radical ND. Cinq d'entre elles constituent le début des deux séquences (0,1) et (1,0) d'une branche Q du système $^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$ ainsi que la bande (2,2) de la même branche, quatre autres bandes sont provisoirement attribuées aux bandes R et P de la même transition.

Un appareillage automatique convenable permet d'obtenir le spectre de décomposition de N_3D au bout de 8 à 9 000 explosions.

Un certain nombre d'auteurs se sont déjà intéressés au radical biatomique ND. En 1952 Florent et Leach ([1]) l'ont analysé dans le rayonnement émis par l'ammoniac lourd excité à l'aide d'un tube de Schüler, mais ils se sont surtout intéressés à la transition $^1\Pi \rightarrow {}^1\Delta$ et n'ont signalé de la transition $^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$, que les deux bandes principales (0,0) et (1,1) situées par eux respectivement à 3 356 et 3 371 Å ([2]). Les circonstances expérimentales dans lesquelles ils ont opéré ne leur ont d'ailleurs pas permis d'en mesurer les longueurs d'onde avec précision ni de leur attribuer un niveau vibrationnel conforme comme le montrera le tableau de nos propres observations [*voir* cliché I pour les bandes (0,0), (1,1) et (2,2)].

Le cliché II représente le spectre obtenu avec l'acide azothydrique lourd. La partie droite au-dessus de 4 200 Å est constituée par un système de bandes

---

([4]) B. Vodar, R. Freyman et Yéou Ta, *J. Phys.*, 9, 1938, p. 282.

([5]) L. Galatry et B. Vodar, *Comptes rendus* (à paraître).

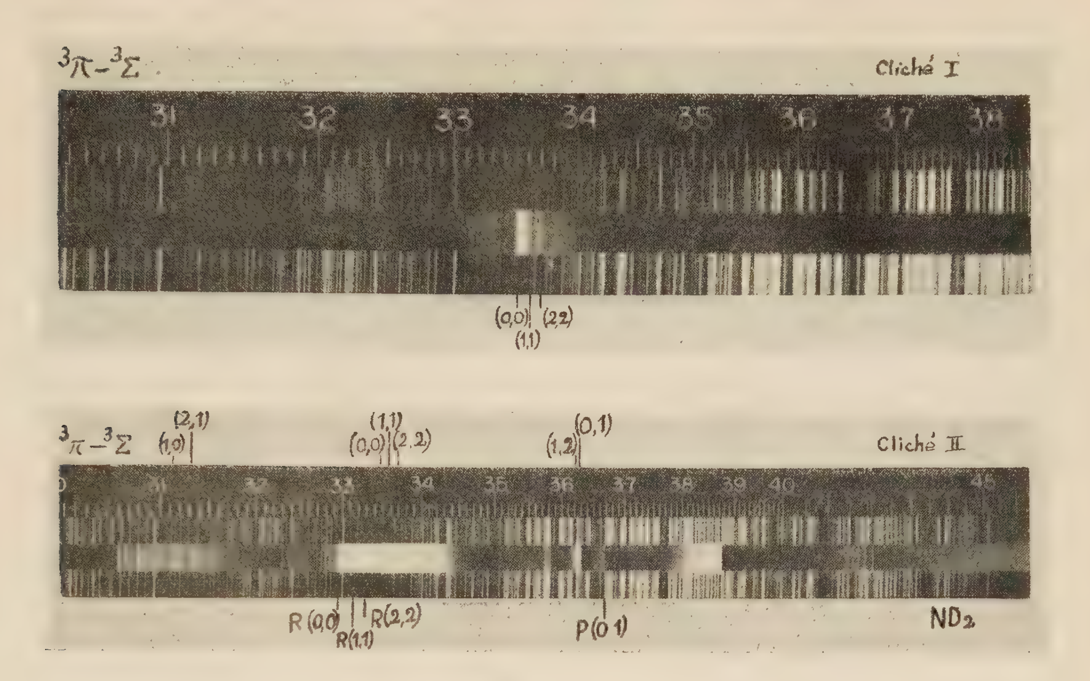
([6]) J. van Kranendonk et R. B. Bird, *Physica*, 17, 1952, p. 953 et 968.

(*) Séance du 21 février 1955.

([1]) *J. Phys. Rad.*, 13, n°s 7-8-9, 1952.

([2]) Chauvin et Leach, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1482.

diffuses correspondant certainement au radical ND_2. Les trois bandes de la transition $^1\Pi \rightarrow {}^1\Delta$ signalées par Florent et Leach à 3 075, 3 235 et 3 501 Å sont



présentes. On trouve également quelques bandes du radical CN à 4 216, 3 883 et 3 590 Å provenant de l'attaque de la graisse du robinet d'admission par l'azote actif produit dans la décomposition de N_3D.

A 3 083, 3 069 et 3 065 Å apparaissent des traces de vapeur d'eau lourde non éliminées par le déshydratant, puis quelques bandes très faibles du radical NH à 3 023, 3 051, 3 054,7, 3 360, 3 370, 3 383,5, 3 743,2, 3 752,1 et 3 803,8 Å provenant des traces de H_3PO_4 contenues dans l'acide phosphorique lourd utilisé pour la préparation de N_3D. On ne trouve pas les bandes de N_2, résultat assez intéressant en lui-même, pour mériter d'être signalé, car c'est un des rares exemples où une molécule azotée se dissocie sans émettre le rayonnement du radical N_2. Voici à $\pm$ 0,2 Å les longueurs d'onde des têtes de toutes les autres bandes attribuées à la transition $^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$:

λ_{air} (Å).	Dégradée.	ν vide (cm^{-1}).	Tête.	v'.	v''.
3119,5	Rouge	32 047	Q	1	0
3137,0	R	31 868	Q	2	1
3302,5	R	30 271	R (?)	0	0
3317,0	R	30 139	R (?)	1	1
3336,0	R	29 967	R (?)	2	2
3363,5	R	29 722	Q	1	1
3272,8	R	29 640	Q	2	2
3635,0	Violet	27 502	Q	1	2
3637,7	V	27 482	Q	0	1
3676,3	V	27 194	P (?)	0	1

Toutes ces bandes présentent les signes d'une structure rotationnelle caractérisant, de façon certaine, un émetteur diatomique. A l'exception des 3e, 4e, 5e et 11e, les têtes de ces bandes peuvent être classées dans le schéma vibrationnel suivant :

v'.	v''... 0.		1.		2.
0.	29 806	2 324	27 482		–
	2 241		2 240		
1.	32 047	2 325	29 722	2 220	27 502
			2 146		2 138
2.	–		31 868	2 228	29 640

qui authentifie bien leur appartenance à une transition électronique de la molécule diatomique ND.

Les autres longueurs d'onde des nouvelles bandes mesurées correspondraient à des branches R et P de la même transition : 3 302,5 Å, R(0,0); 3 317 Å R(1,1); 3 336 Å, R(2,2); 3 676,3 Å, P(0,01).

Les têtes R(1,0) et R(2,1) que nous n'avons pas signalées et qui ont été mises en évidence pour NH dans le spectre de chimiluminescence de N_3H [3] doivent disparaître aux environs de 3 100 et 3 120 Å sous l'émission assez intense du radical OD. Nous n'avons pas pu identifier la bande P(1,2).

Du schéma vibrationnel précédent appartenant au système Q, nous obtenons $\omega'_e = 2338\,\text{cm}^{-1}$ et $x'_e\omega'_e = 49\,\text{cm}^{-1}$ de même que $\omega''_e = 2424\,\text{cm}^{-1}$, et $x''_e\omega''_e = 50\,\text{cm}^{-1}$. La comparaison de ces valeurs avec celles que l'on a obtenues pour NH [4]. montre qu'il y a accord entre ce déplacement isotopique et celui que l'on peut déduire du calcul et dont la valeur est $\rho = 0{,}73$. Ceci confirme à la fois la présente analyse pour ND et celle que nous avions donnée pour NH. Enfin une extrapolation linéaire de Birge-Sponer conduit à 3,4 eV comme valeur de l'énergie de dissociation de ND, valeur naturellement voisine de celle que nous avions préalablement indiquée pour NH.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Luminescence de cristaux aux basses températures. VI. Transition* T → S *de l'hexachlorobenzène*. Note de M. **Paul Pesteil**, Mme **Louise Pesteil** et M. **Raymond Kara**, présentée par M. Jean Cabannes.

Étude à 20° K du spectre de phosphorescence émis dans le visible par C_6Cl_6. Le spectre se résout en bandes fines; la transition électronique pure se situe exactement à 22 574 cm^{-1}; la structure vibrationnelle fait intervenir de basses fréquences de vibration.

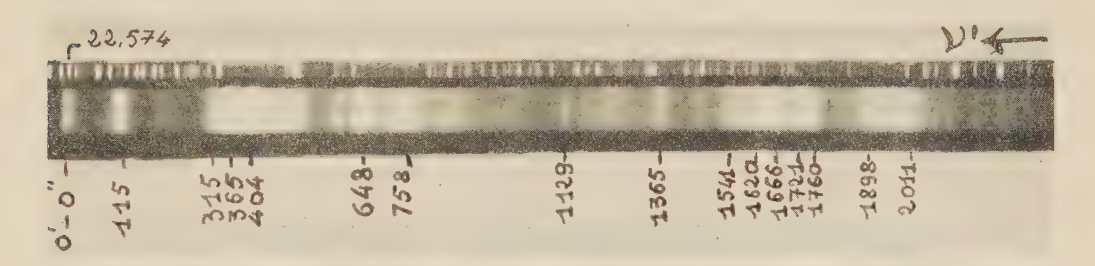
L'expérience montre [1] que, dans le cas des molécules aromatiques les plus

(3) G. Pannetier *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 817.

(4) G. Pannetier, et A. G. Gaydon, *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 221.

(1) P. Pesteil, *Ann. Phys.*, 10, 1955, p. 12.

simples, les spectres de fluorescence correspondant à une transition singulet-singulet (S → S) se résolvent souvent, à basse température, en bandes suffisamment fines pour permettre l'étude détaillée de la structure vibrationnelle. Nous avons voulu appliquer cette méthode d'analyse aux transitions triplet-singulet (T → S) qui n'apparaissent qu'à basse température, lorsque l'agitation thermique devient trop faible pour dépeupler sans émission le niveau T.



Le spectre ci-dessus, relatif à C_6Cl_6, montre que la résolution est raisonnable et permet une étude de la structure vibrationnelle. La transition électronique pure O' → O" se situe à 22 574 cm^{-1} [M. Kasha ([2]) donne 24 170 cm^{-1} dans le cas d'une solution en milieu rigide à 90° K]; la bande correspondante est assez forte, ce qui semble indiquer que *la transition n'est pas interdite pour des raisons de symétrie*. Elle est suivie, du côté des faibles fréquences, par de nombreuses bandes dont certaines (nous avons indiqué leur distance à la première bande en cm^{-1}) sont très fortes.

.	Int.	115.	203.	224 (219).	315 (323).	365 (374).	404 (404).	648.	1620 (1617).	Δν'.	Int.	115.	203.	224 (219).	315 (323).	365 (374).	404 (404).	648.	1620 (1617)
5...	F	x	.	.	.	.	.	.	.	1 003...	m	.	.	.	.	x	.	x	.
3...	f	.	x	.	.	.	.	.	.	1 129...	m	x	.	.	.	x	.	x	.
4...	f	.	.	x	.	.	.	.	.	1 184...	m	x	x	x	.	.	.	x	.
5...	F	.	.	.	x	.	.	.	.	1 223...	m	x	x	x	x	x	.	.	.
5...	TF	.	.	.	.	x	.	.	.	1 365...	F	.	.	.	x	.	x	x	.
4...	TF	.	.	.	.	.	x	.	.	1 469...	mf	x	.	.	x	.	x	x	.
4...	m	x	.	.	.	x	.	.	.	1 541...	F	x	.	.	.	x	x	x	.
1...	m	.	x	.	x	.	.	.	.	1 620...	F	.	.	.	.	.	.	.	x
7...	m	.	x	.	.	.	x	.	.	1 666...	F	x	.	x	x	x	.	x	.
8...	TF	.	.	.	.	.	.	x	.	1 721...	F	.	.	.	x	x	x	x	.
4...	m	.	.	.	x	.	x	.	.	1 760...	F	x	.	x	.	x	x	x	.
8...	TF	x	.	.	.	.	.	x	.	1 898...	F	x	.	.	.	xx	x	x	.
6...	f	x	.	.	x	.	x	.	.	1 938...	m	.	.	.	x	.	.	.	x
2...	f	x	.	.	.	x	x	.	.	1 970...	m	.	.	.	.	x	.	.	x
0...	f	.	.	x	x	.	x	.	.	2 011...	F	.	.	.	.	.	x	.	x

Le tableau ci-dessus doit être lu de la manière suivante : la fréquence Δν' (distance entre la bande étudiée et la bande O' → O") provient de la combi-

([2]) *Chem. Rev.*, 41, 1947, p. 401.

naison des vibrations indiquées par des croix sur la même ligne; la valeur proposée pour la fréquence de ces vibrations figure en haut des colonnes (les nombres entre parenthèses donnent les vibrations trouvées en diffusion Raman ([3]). La deuxième colonne indique l'intensité des bandes de phosphorescence (f, faible; m, moyenne; F, forte; TF, très forte).

On notera que tout le spectre peut s'expliquer par l'intervention de huit fréquences seulement, toutes relativement basses (sauf 1620 cm^{-1}) dues à des déformations du noyau benzénique hors du plan et à des vibrations C—Cl (cas probable de 315, de 365 et de 648 cm^{-1}).

Nous donnerons prochainement les résultats concernant le *p*. $C_6H_4Cl_2$ et le 1.2.4.5-$C_6H_2Cl_4$.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *L'effet photoélectrique des photopiles au sélénium aux basses températures*. Note (*) de M. **Georges Blet**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons étudié l'effet photoélectrique d'une photopile au sélénium à des températures comprises entre 22°C (295° K) et — 185°C (88° K).

Deux résultats essentiels sont apparus :

1° Pour une lumière incidente de longueur d'onde donnée, la sensibilité mesurée par exemple en microampères par lumen diminue lorsque la température diminue.

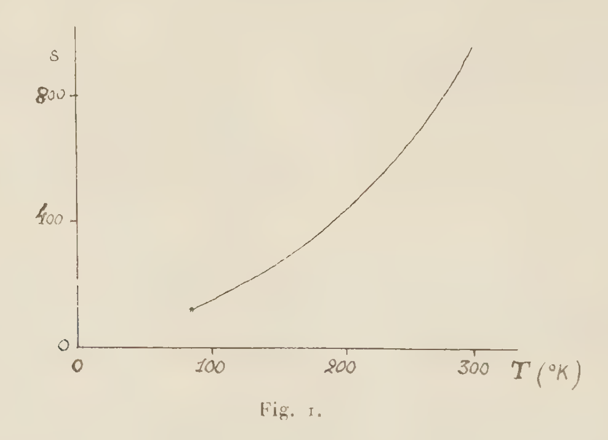


Fig. 1.

La sensibilité n'est pas une fonction linéaire de la température, mais peut être représentée par une courbe d'un degré supérieur à 1. La figure 1 représente la variation de sensibilité pour une lumière incidente de longueur d'onde 0,7 μ, les mesures ayant été faites de 5 en 5 degrés.

([3]) J. W. Murray et D. H. Andrews, *J. Chem. Phys.*, 2, 1934, p. 119.

(*) Séance du 21 février 1955.

2° Pour une température donnée la courbe de sensibilité spectrale (pour une lampe à incandescence de température de couleur 2 780° K) est une courbe en cloche. Pour des températures décroissantes, les diverses courbes en cloche diminuent d'amplitude et s'imbriquent les unes dans les autres. Mais la chute

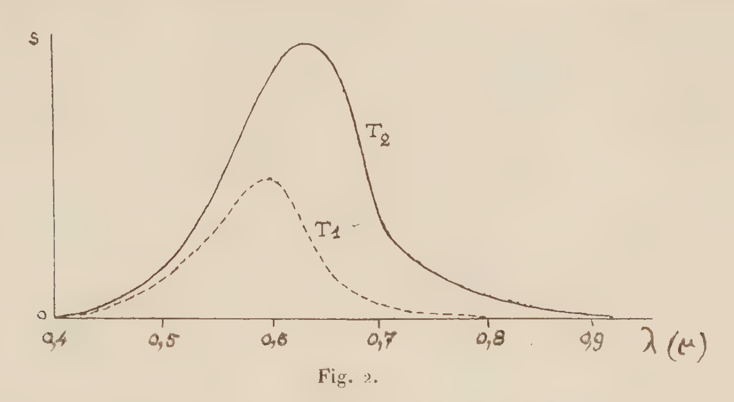


Fig. 2.

de sensibilité étant d'autant plus grande que la longueur d'onde est plus grande, le maximum de ces courbes se déplace du côté des courtes longueurs d'onde au fur et à mesure que la température décroît.

La figure 2 représente les courbes de sensibilité spectrale expérimentales pour $T_1 = 88°$ K et $T_2 = 295°$ K.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur le niveau de* 113 keV *de* ^{175}Lu. Note (*) de Mme **Nadine Marty**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Intensité relative des photons de 282 et 396 keV provenant de la désintégration β de ^{175}Yb, I_{282}/I_{396} : 0,58 ± 0,05. Mise en évidence, en coïncidence avec le photon de 282 keV, d'un rayonnement γ intense de 113 keV de coefficient de conversion $\alpha_K = 2,35 \pm 0,4$, M_1 ou mélange $M_1 + E_2$ correspondant au niveau de 113 keV obtenu par excitation coulombienne de ^{175}Lu.

Il nous a semblé intéressant d'étudier les niveaux d'excitation de $^{175}_{71}$Lu qui, par son numéro atomique, son spin au niveau fondamental 7/2 et surtout son moment quadrupolaire très élevé (Q = 5,9) (1) se rapproche beaucoup de $^{181}_{73}$Ta pour lequel le modèle collectif de A. Bohr s'applique particulièrement bien.

Par excitation coulombienne, on avait mis en évidence un niveau très important à 113 keV (2), (3), un niveau à 251 keV (3) et des photons de faible

(*) Séance du 21 février 1955.

(1) P. Klinkenberg, *Rev. Mod. Phys.*, 24, 1952, p. 63.

(2) N. P. Heydenburg et G. M. Temmer, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 906.

(3) D'après A. Bohr et B. R. Mottelson, *Draft of a contribution to the book on β and γ ray spectroscopy*, avril 1954.

intensité de 77 et 184 keV ([2]). Par désintégration de ^{175}Hf(^{175}Hf $\xrightarrow{\text{capt. K}}$ ^{175}Lu) on a signalé ([4]) de nombreux γ dont un de faible intensité de 113,4 keV; dans la désintégration de ^{175}Yb (^{175}Yb $\xrightarrow{\beta-}$ ^{175}Lu) ([5]), on a signalé des photons intenses de 282,6 et 396,3 keV et deux photons faibles de 137,5 et 258,9 keV.

Nous avons repris l'étude de la désintégration de ^{175}Yb par spectrométrie β, spectrométrie γ et coïncidences $\gamma\gamma$. De l'oxyde d'ytterbium de grande pureté, dont nous sommes redevables à M. Trombe, était irradié en neutrons lents à la pile P_2 de Saclay. Après une irradiation de 8 jours, il se forme en activité comparable ^{169}Yb (^{169}Yb $\xrightarrow[32\,\text{j}]{\text{capt K.}}$ 169 Tm), ^{175}Yb et ^{177}Lu (^{177}Yb $\xrightarrow[2,4\,\text{h}]{\beta-}$ ^{177}Lu $\xrightarrow[6,6\,\text{j}]{\beta-}$ ^{177}Hf) qui émettent de nombreux photons de faible énergie ([5]) en particulier, ^{169}Yb et ^{177}Lu émettent respectivement des photons de 109 et 112 keV.

Nous avons pu mettre en évidence, dans la désexcitation de ^{175}Y*b* par leur rayonnement γ et leurs raies de conversion les photons de 282 et 396 keV déjà signalés ([5]). L'intensité relative de ces deux γ, d'après l'intensité de leur pic photoélectrique au spectromètre à scintillation, par comparaison avec les photons de 279 keV de ^{203}Hg et 411 keV de ^{198}Au et compte tenu de l'efficacité du cristal scintillateur pour ces deux énergies est $I_{282}/I_{396} = 0{,}58 \pm 0{,}5$.

Nous avons étudié les photons émis en coïncidence avec les photons de 396 et 282 keV en limitant les coïncidence parasites dues à la rétrodiffusion à l'aide d'un diaphragme en plomb. Aucun rayonnement γ d'importance notable n'est émis en coïncidence avec le photon de 396 keV. La figure 1 représente les coïncidences obtenues avec le photon de 282 keV; on y remarque deux pics à 113 ± 1 et 53 ± 2 keV, ce dernier correspond à la raie X de Lu de 53,5 keV, l'énergie de 113 keV correspond à celle obtenue par excitation coulombienne pour le premier niveau de ^{175}Lu.

Nous avons mesuré le coefficient de conversion dans la couche K, α_K de ce photon d'après les intensités I_X et I_γ des rayonnements γ et X émis en coïncidence avec le photon de 282 keV ([6])

$$\alpha_K = \frac{I_X}{I_\gamma}\,\frac{e_\gamma}{e_X}\,\frac{(1-f_\gamma)}{(1-f_X)}\,\frac{1}{\omega_K},$$

où ω_K est le facteur de fluorescence pris égal à 0,95 pour $Z = 71$ ([7]), e_X et e_γ sont des facteurs tenant compte à la fois de l'efficacité du cristal et de l'absorption dans l'écran absorbant les β, $1-f_X$ et $1-f_\gamma$ sont des facteurs correctifs relatifs aux pics de fuite.

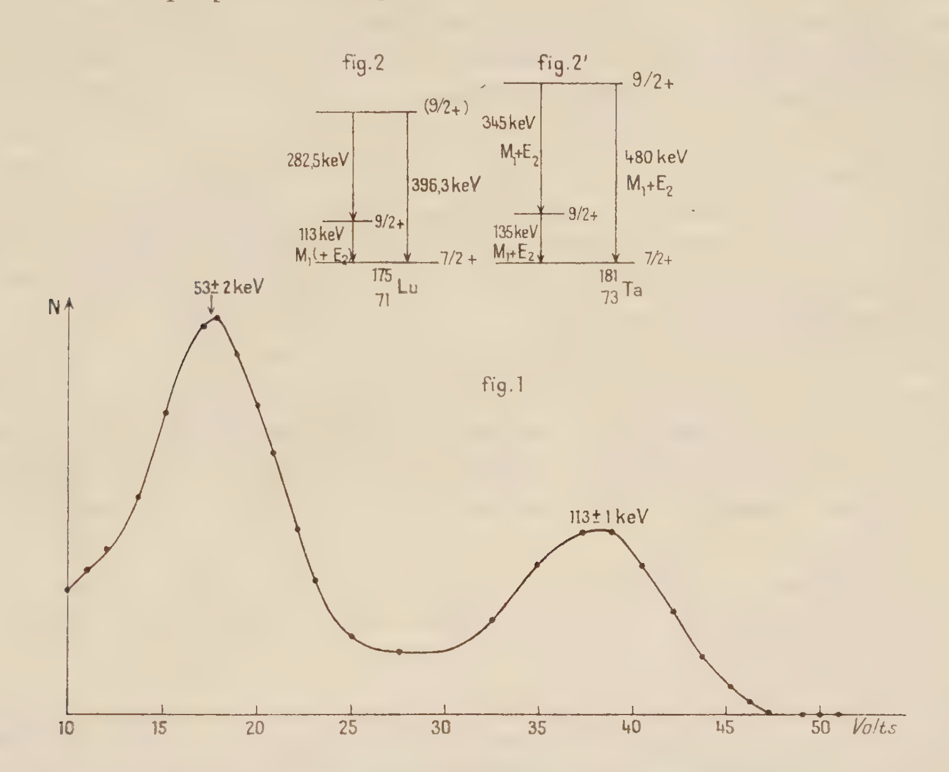
([4]) A. O. Burford, J. F. Perkins et S. K. Haynes, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 303 et Communication privée de S. K. Haynes.

([5]) J. M. Cork, H. B. Keller, W. C. Rutledge et A. E. Stoddard, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 95.

([6]) F. K. Mc Gowan, *Phys. Rev.*, 93. 1954, p. 162.

([7]) E. M. S. Burhop, *The Auger Effect*, Cambridge University Press, 1952, p. 48.

On a $\alpha_K = 2,35 \pm 0,4$, les valeurs théoriques étant $\alpha_2 = 0,86$ pour un quadrupôle électrique E_2, $\beta_1 = 2,48$ pour un dipôle magnétique M_1. Le rayonnement de 113 keV est donc un M_1 ou un mélange $M_1 + E_2$ avec une très faible proportion de E_2.



La nature de la transition de 113 keV ainsi que l'intensité relative des photons de 282 et 396 keV nous conduit pour une partie du schéma de niveau de ^{175}Lu aux résultats rassemblés sur la figure 2.

Nous avons indiqué en 2′ par comparaison une partie du schéma de ^{181}Ta [8] pour lequel le photon de 135 keV est aussi un mélange $M_1 + E_2$ avec une très faible proportion de E_2.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Diffusion des rayons* γ *de* 1,33 MeV *par le champ électrique des noyaux*. Note (*) de MM. **Lazare Goldzahl** et **Philippe Eberhard**, présentée par M. Francis Perrin.

On a mesuré la diffusion élastique des rayons γ de 1,33 MeV du ^{60}Co sous divers angles pour le plomb et sous 50° pour l'uranium. Les résultats semblent mettre en évidence la diffusion des rayons par le champ électrique des noyaux.

---

(8) F. K. Mc Gowan, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 471.

(*) Séance du 21 février 1955.

En supposant la formation de paires virtuelles, les théories quantiques permettent de prévoir une diffusion de la lumière par la lumière et une diffusion de la lumière par les champs électriques (effet Delbrück). F. Rohrlich et R. L. Glückstern [1] ont calculé l'amplitude de la diffusion des rayons γ sous de petits angles par le champ électrique des noyaux. C'est une diffusion cohérente avec les autres processus de diffusion élastique de l'atome; *a.* la diffusion Thompson du noyau; *b.* la diffusion Rayleigh des électrons; *c.* la diffusion de résonance nucléaire. Dans notre cas, la diffusion de résonance nucléaire doit être négligeable [2]. Les diffusions Rayleigh et Thompson sont en phase et leur somme est calculée [3]. Plusieurs expérimentateurs [4] ont tenté la mise en évidence de la diffusion par le champ électrique des noyaux; leurs résultats ne sont pas probants et semblent contradictoires.

Nous avons étudié la diffusion cohérente des rayons γ de 1,33 MeV provenant d'une source de 40 C de ^{60}Co au moyen d'un dispositif schématisé (*fig.* 1). Le récepteur était un spectrographe (cristal Na I de 25 mm $\times$ 25 mm, P. M. 62-60 E. M. I., amplificateur et sélecteur à un canal du C. E. A.). La résolution de ce spectrographe était de 7 à 8 % pour les γ de 1,11 MeV du ^{65}Zn.

Accumulations. — La diffusion Compton était tellement supérieure à la diffusion cohérente que les accumulations d'impulsions dues à la diffusion Compton pouvaient masquer, dans le spectrographe, le phénomène étudié. Afin de réduire ces accumulations, nous avons placé sur le cristal un filtre sphérique de plomb dont l'épaisseur dépendait de l'angle de diffusion étudié. On déterminait l'influence résiduelle de l'effet Compton, en remplaçant les cibles de plomb et d'uranium par une cuve à eau. On réglait le niveau d'eau de telle sorte que le spectre d'impulsions de petites amplitudes, dues à l'effet Compton, soit le même qu'avec la cible étudiée. Le spectre de la diffusion cohérente s'obtenait en soustrayant du spectre de la cible lourde le spectre de la cuve d'eau. On avait pu vérifier, conformément à la théorie, que la diffusion cohérente des corps légers était négligeable, ce qui justifie le procédé de soustraction des deux spectres.

Spectres de diffusion. — Même après soustraction des effets d'accumulations, les spectres de diffusion ne présentaient pas les deux pics caractéristiques du ^{60}Co. Nous avons voulu nous assurer que l'absence de

---

(1) *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 1.

(2) J. S. Levinger, *Phys. Rev.*, 84, 1951, p. 523.

(3) W. Franz, *Z. Physik*, 98, 1936, p. 314; Bethe, Communication privée à R. Wilson; J. S. Levinger, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 972.

(4) R. Q. Wilson, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 720; W. C. Davey, *Proc. Phys. Soc.*, B 66, 1953, p. 1059; T. D. Strickler, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 923.

pics n'était pas due au rayonnement de freinage des électrons émis dans la cible par effet photoélectrique. Nous avons déterminé le spectre de rayonnement de freinage en remplaçant une cible de plomb pur par une cible constituée d'un composé de plomb, de fer et de soufre; les atomes légers produisaient une diffusion cohérente négligeable mais leur présence réduisait de 40% le rayonnement de freinage. Le spectre du rayonnement du freinage était effectivement négligeable autour du pic de 1,33 MeV.

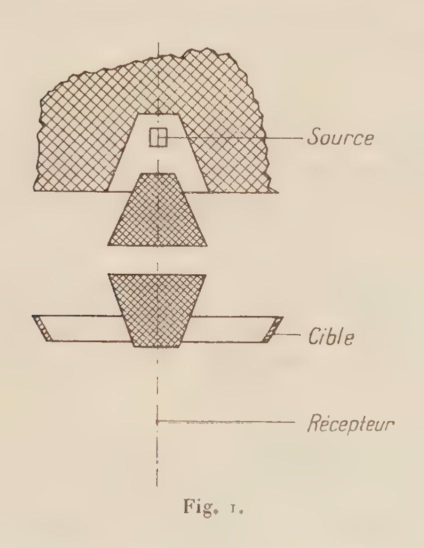


Fig. 1.

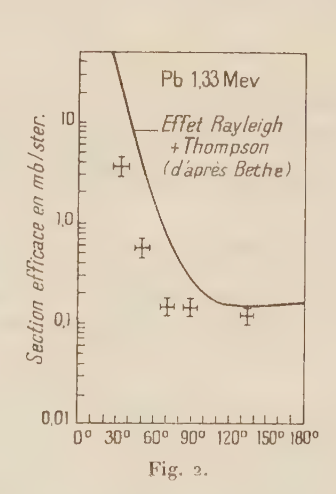


Fig. 2.

Après soustraction des effets d'accumulations et de rayonnement de freinage, le spectre s'explique par la superposition des spectres d'une raie de 1,33 MeV et d'une raie de 1,17 MeV 9 ± 2 fois plus intense (sous 50°). En quatre points à partir du sommet du pic de 1,33 MeV, le spectre est rigoureusement identique à celui d'une source de ^{60}Co.

Déterminations des sections efficaces. — On comparait le nombre de γ diffusés par la cible au nombre de γ émis par une source de 150 mC environ suspendue à l'emplacement de la cible en un certain nombre de points.

En utilisant une loi en r^{-2} (trouvée valable à 3 % près dans notre dispositif) pour l'intensité par centimètre carré du faisceau incident, on obtenait la section efficace une fois connu le rapport des raies de 1,33 MeV pour les sources de 40 C et de 150 mC. Ce rapport est assuré à 2 % près.

Les corrections dues aux absorptions dans la cible ne dépassaient pas 30 %.

Résultats. — La figure 2 indique par des croix nos résultats pour le plomb, à 35, 50, 70, 90 et 135° et pour 1,33 MeV. L'incertitude sur les angles est nettement inférieure à 3°; sur les sections efficaces, elle est de l'ordre de 20 %. La courbe en trait plein représente la somme des effets Thompson et Rayleigh calculée par Bethe [3]. Nous voyons que la

diffusion par le champ électrique est en opposition de phase avec les diffusions Thompson et Rayleigh. Mais nos résultats sont en contradiction avec la théorie, si l'on admet les calculs de Bethe, ceux de Glückstern et Rohrlich, les résultats de Levinger ([2]) concernant la résonance nucléaire et la supposition selon laquelle la diffusion serait plus grande sous de petits angles que sous un angle important.

Sous 50°, nous avons trouvé une section efficace de $1 \pm 0{,}2$ mb/st pour les γ de 1,33 MeV dans l'uranium et, dans le plomb, un rapport 9 ± 2 entre la diffusion de 1,17 et de 1,33 MeV.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la dissociation ionique de l'acétate de cuivre par la méthode des conductibilités.* Note (*) de M. **Yves Doucet** et Mlle **Raymonde Cogniac**, présentée par M. Eugène Darmois.

Les résultats obtenus par des mesures de conductivité de l'acétate de cuivre en solution aqueuse s'expliquent par l'existence de trois ions : $CuAc^+$, Ac^- et Cu^{++}. L'équilibre des molécules non dissociées avec les ions $CuAc^+$ et Ac^- est celui d'un sel moyennement fort, sa constante est 0,103 à zéro degré. La dissociation de $CuAc^+$ en ions AC^- et Cu^{++} est faible, sa constante est 0,003.

Les solutions d'acétate de cuivre sont obtenues par pesées, à partir d'une solution-mère dosée par iodométrie pour éviter toute erreur sur l'eau de cristallisation. Les résistances sont prises au pont de Kohlrausch-Wagner muni d'un voltmètre amplificateur comme détecteur de zéro. La précision est de 0,1 Ω sur 1000 Ω. Toutes les mesures sont ramenées à zéro degré de la façon suivante : la cellule électrolytique est immergée dans un bain réfrigérant et la solution est convenablement agitée. Les résistances sont déterminées au cours du refroidissement à partir de 3° par exemple, et la courbe obtenue, relative à une concentration donnée, est extrapolée à zéro degré. La correction de conductibilité de l'eau est faite pour les grandes résistances, ainsi que celle d'hydrolyse avec un degré constant de 0,0675 ([1]).

Il est apparu nécessaire d'envisager une dissociation en deux échelons avec les coefficients α et β, suivant les relations

$$\underset{1-\alpha}{CuAc_2} \rightleftarrows \underset{\alpha}{CuAc^+} + \underset{\alpha}{Ac^-},$$

$$\underset{\alpha(1-\beta)}{CuAc^+} \rightleftarrows \underset{\alpha\beta}{Cu^{++}} + \underset{\alpha\beta}{Ac^-}.$$

Soit m la molarité du sel. A l'équilibre il y a $m(1-\alpha)$ moles d'acétate de cuivre non dissocié en présence de $m\alpha(1-\beta)$ ions $CuAc^+$, $m\alpha(1+\beta)$ ions Ac^- et $m\alpha\beta$ ions Cu^{++}.

(*) Séance du 21 février 1955.

([1]) N. Löfman, *Z. Anorg. Chem.*, 107, 1919, p. 243.

La loi d'additivité nous permet d'écrire

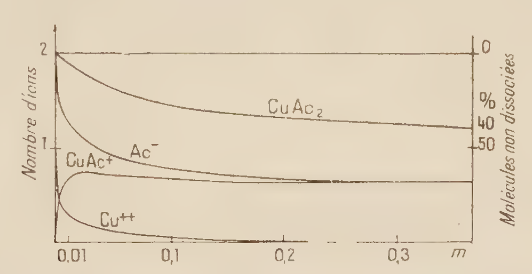
$$\Lambda = \frac{\alpha(1-\beta)}{2} l_{CuAc^+} + \frac{\alpha(1+\beta)}{2} l_{Ac^-} + \alpha\beta\, l_{1/2Cu^{++}}$$

Les tables de constantes donnent les conductivités limites des ions Ac^- et $1/2\,Cu^{++}$.

En calculant pour 273°K les constantes d'Onsager, on trouve

$$l_{Ac^-} = 23 - 28\sqrt{m\alpha(1+2\beta)},$$
$$l_{1/2Cu^{++}} = 30 - 30,1\sqrt{m\alpha(1+2\beta)}.$$

Ici, m désigne encore la molarité du sel et non la concentration en équivalent. Il fallait trouver la conductibilité limite de l'ion $CuAc^+$. L'allure de la courbe expérimentale suggère une rapide variation du coefficient β.



Variation du nombre d'ions par molécule, et pourcentage de molécules non dissociées.

On peut penser qu'aux fortes concentrations, seule la première dissociation a lieu. Si $\beta = 0$ elle donne

$$\frac{m\alpha^2}{1-\alpha} f^+_{CuAc} \cdot f^-_{Ac} = k_1.$$

D'autre part

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\lambda_\infty - A\sqrt{\alpha c}},$$

en désignant par λ_∞ la valeur de Λ_∞ pour $\beta = 0$. La mesure expérimentale de la pente $d\Lambda/dm$ autour de la valeur extrapôlée $m = 0,6$ (solution saturée $m = 0,366$) pour laquelle il y a lieu de penser qu'on aurait $\beta = 0$, permet de différencier l'expression de K_1 en laissant en première approximation les coefficients d'activité constants. Un calcul par approximations successives (l'expression de α est du troisième degré et A est fonction de l_{CuAc^+}) conduit à $\Lambda_\infty = 21,75$ soit $l_{\infty CuAc} = 20,5$. La conductivité pour un équivalent s'écrit alors

$$\Lambda = 21,75\alpha + 31,25\alpha\beta - (27,6 + 30,5\beta)\alpha\sqrt{\mu} \tag{1}$$

avec

$$\mu = m\alpha(1+2\beta).$$

Elle permet le calcul de α lorsque $\beta = 0$. Ces valeurs de α provisoires, portées dans l'expression de K_1, écrite avec l'hypothèse

$$\log f_{\mathrm{CuAc}}^{+} = \log f_{\mathrm{Ac}}^{-} = -0,486\sqrt{m\alpha}$$

donnent des valeurs de K_1 légèrement croissantes avec la concentration.

L'extrapolation à l'origine, où la loi limite de Debye est alors valable, donne

$$K_1 = 0,103.$$

L'expression générale de la constante d'équilibre relative aux ions $CuAc^+$ et Ac^- présents dans la solution est

$$(2) \qquad \frac{m\alpha^2(1-\beta^2)}{1-\alpha} f_{\mathrm{Ac}}^{2} = 0,103.$$

Les équations (1) et (2) permettent le calcul correct de α et β à toutes les concentrations. La vérification des hypothèses de départ, consiste à trouver pour la seconde constante d'équilibre avec les valeurs de α et β ci-dessus, des nombres s'écartant peu d'une valeur moyenne. On trouve effectivement

$$\frac{m\alpha\beta(1+\beta)}{1-\beta} f_{\mathrm{Cu}}^{++} = (3,05 \pm 0,14).10^{-3}.$$

On a déjà (²) calculé la dissociation de l'acétate de cuivre, mais à partir de mesures de forces électromotrices de piles de concentration : $CuAc_2$ contre $BaAc_2$, en supposant ce dernier sel totalement dissocié, Aditya trouve les constantes 0,125 et 0,004 nettement plus grandes que les nôtres. L'écart peut s'expliquer par la différence des températures, les mesures de forces électromotrices étant toutes ramenées à 30°.

Tableau des résultats.

m ……	0,0002	0,002	0,005	0,010	0,05	0,08	0,15	0,20	0,30	0,366
Λ ……	48,55	35,9	30,1	25,4	15,4	12,4	9,3	7,8	6,12	5,3
α ……	1	0,99	0,970	0,945	0,81	0,75	0,68	0,65	0,62	0,60
β ……	0,90	0,56	0,417	0,31	0,15	0,10	0,05	0,02	0	0
$K_2.10^3$ ..	3	2,9	3,2	3,2	3	–	–	–	–	–

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la densité et la température de fusion des carbures saturés normaux.* Note (*) de M. **Jean-François Joliet**, présentée par M. Paul Lebeau.

Dans une Note précédente nous avons donné deux formules qui permettent de calculer les températures de fusion F des carbures saturés normaux et qui conduisent à une température de convergence égale à 411°K ou 138°C.

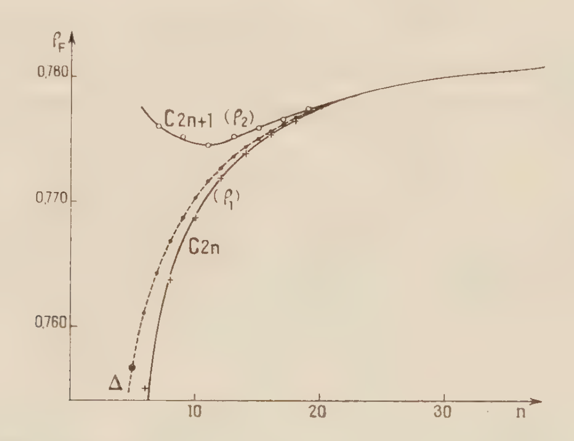
(²) S. C. Sircar, S. Aditza, B. Prasad, *J. Ind. Chem. Soc.*, 30, 1953, p. 633.

(*) Séance du 21 février 1955.

D'autres considérations conduisent à une relation analogue qui donne un résultat très voisin.

Nous avons montré ([1]) que l'on obtenait le volume molaire liquide d'un carbure saturé normal au point de fusion à partir de la relation $V_n = 17,87n + 6$ lorsque n était suffisamment grand ($n > 15$).

Si, pour toute valeur de n, le volume molaire était donné par la relation d'addition précédente, la densité Δ du composé normal en C_n aurait pour expression : $\Delta = PM/V_n = (14,026n + 2,016)/(17,87n + 6)$.



Si, dans un système de coordonnées rectangulaires, on trace les courbes représentant les densités de carbures saturés normaux à l'état liquide, *au point de fusion*, en fonction de n, on obtient deux courbes ρ_1 et ρ_2 correspondant aux carbures d'ordres pair et impair, situées de part et d'autre de la courbe Δ.

L'équation générale de ces courbes pour $n > 7$ est :

(1) $$\rho = \Delta + \frac{a}{2^{\frac{n}{2}}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} a = -0,0496 & \text{pour } n \text{ pair,} \\ a = +0,1403 & \text{pour } n \text{ impair.} \end{cases}$$

Dans le tableau I, à côté des valeurs des densités ainsi calculées, figurent les valeurs expérimentales données ci-dessous :

n.	T°K.	ρ_F obs.	ρ_F cal.	Δ.
8.....	216,4	0,7637	0,7637	0,7668
12.....	263,5	0,7719	0,7719	0,7727
15.....	283,2	0,7758	0,7758	0,7750
18.....	301	0,7764	0,7765	0,7766
20.....	310	0,7774	0,7774	0,7774

Quand il s'agit de carbures saturés normaux de *terme élevé*, les courbes qui représentent la variation de la densité ρ_F du composé liquide deviennent des

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1776.

segments de droite quand on approche de la température de fusion et le coefficient angulaire $(d\rho/dt)_F$ de chacune d'elles, garde une valeur constante dans un assez large intervalle de température au voisinage du point de fusion.

En admettant, par *hypothèse*, que la variation de la densité par rapport à la température du liquide surfondu, garde cette valeur jusqu'au zéro absolu, on a

$$(2)\qquad \rho_0-\rho_F=F\left(\frac{d\rho}{dt}\right)\qquad \text{ou}\qquad F=\frac{\rho_0-\rho_F}{\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_F}.$$

Connaissant F, ρ_F et $(d\rho/dt)_F$, on peut calculer ρ_0 et par suite le volume molaire du composé maintenu surfondu à 0° K.

ρ_F est donné par la relation (1). Nous avons vu, d'autre part, que :

$$\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_F=0,000582+\frac{0,00159}{n}.$$

On trouve alors que $V_0=13,725n+13$ (13,725 représentant le volume molaire de CH_2 à 0° K). Dans ces conditions

$$\rho_0=\frac{14,026n+2,016}{13,725n+13}.$$

Ces valeurs : 13,725 et 13 sont très sensiblement celles que trouve Biltz expérimentalement (13,68 pour CH_2; 12,9 pour la constante d'additivité) pour les composés solides à 0° K.

Ainsi, pour les longues chaînes normales, tout se passe comme si l'accroissement de densité $(\Delta\rho)_l$ du corps, *se refroidissant de la température de fusion à 0° K, à l'état surfondu*, était égal à l'accroissement brusque de la densité $(\Delta\rho)_{l-s}$ qui accompagne le passage de l'état liquide à l'état solide, augmenté de celui de la densité $(\Delta\rho)_s$ du composé solide passant de sa température de fusion au zéro absolu, $(\Delta\rho)_l=(\Delta\rho)_{l-s}+(\Delta\rho)_s$.

Si l'on applique la relation (2) au calcul des températures de fusion, on a, pour n suffisamment grand, des valeurs qui coïncident avec les valeurs expérimentales ainsi qu'il résulte de l'examen du tableau ci-dessous :

n.	15.	16.	20.	28.	30.	33.	35.	40.	43.	60.
F obs..........	283	291	310,2	334-35	339	344-45	348	354-55	357-58	372-75
F Cal..........	283	291	310,5	335	339	344,9	348	355	358,4	372

Finalement, on trouve une température de convergence :

$$T=\frac{(\rho_0-\rho_F)_{n=\infty}}{\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{n=\infty}}=\frac{14,026}{0,000582}\left[\frac{1}{13,725}-\frac{1}{17,87}\right]=408^\circ\text{ K }(135^\circ\text{ C})$$

égale à celle que donnaient les deux relations que nous avons exprimées dans la Note précédente.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence du solvant sur le pouvoir rotatoire des sucres. Cas de l'alcool méthylique.* Note de Mme **Andrée de Grandchamp-Chaudun**, présentée par M. Raoul Combes.

La présence d'alcool méthylique diminue la vitesse de mutarotation du glucose, du fructose, du galactose et du maltose et modifie leurs pouvoirs rotatoires limites dans un sens qui dépend du sucre étudié. L'amplitude du phénomène est, dans tous les cas, fonction croissante de la concentration en alcool.

On a maintes fois signalé l'influence du solvant sur le pouvoir rotatoire des corps, oses et osides notamment, actifs en solution sur la lumière polarisée; mais les données relatives à cette action semblent peu nombreuses et assez fragmentaires.

Les nombres indiqués par Hudson et Yanovsky (1) pour le pouvoir rotatoire du glucose, du fructose, du galactose, du maltose en présence d'alcool ne concernent que les solutions fortement concentrées en alcool éthylique (avec une seule indication pour le fructose dans l'alcool méthylique) et présentent une anomalie relativement au galactose pour lequel une dose d'alcool de 60 % abaisserait le pouvoir rotatoire plus que ne le ferait une proportion plus forte, 80 %. Quant aux résultats obtenus par Grossmann et Bloch (2) pour l'action de l'acide formique et de la pyridine, il semble difficile de les interpréter par une simple transformation isomérique des formes α et β des sucres.

Nous avons repris méthodiquement l'étude de l'action des alcools méthylique, éthylique, propylique, isopropylique sur la mutarotation et sur le pouvoir rotatoire limite du glucose, du fructose, du galactose et du maltose et nous donnons ici les résultats obtenus avec l'alcool méthylique. Nous avons vérifié, d'une part, que, pour des teneurs en sucre comprises entre 0,5 et 8 g % et des richesses en alcool variant de 0 à 50 %, les pouvoirs rotatoires limites sont indépendants de la concentration du sucre; d'autre part, que la présence d'alcool ne modifie pas la loi mathématique du phénomène, qui reste une réaction du premier ordre.

Nous indiquons, dans les tableaux ci-après, quelques nombres permettant d'apprécier, pour les différents sucres, les variations, en fonction de la concentration en alcool, du pouvoir rotatoire limite et du temps nécessaire pour que l'équilibre optique soit atteint. Sauf indication contraire, la première mesure (temps O) est faite 10 mn après le début de la dissolution.

---

(1) **Browne** et **Zerban**, *Sugar Analysis*, p. 274.

(2) *Loc. cit.*, p. 288.

A. — *Glucose* 2 g % ; $t = 18°$.

Temps (en 1/2 h).	Pouvoir rotatoire dans l'alcool méthylique à 0 %.	20 %.	40 %.	60 %.	80 %.
0........	97,8	102,3	105,1	107,2	109,1
1........	78,7	84,8	88,7	91,3	94,5
2........	63,5	69,9	73,8	76,9	81,0
4........	56,3	61,0	64,8	68,1	71,1
6........	54,0	57,2	60,8	63,8	69,3
12........	52,6	54,8	57,1	59,4	64,1
48........	52,5	53,7	55,9	58,4	60,8

B. — *Fructose* 2 g % ; $t = 17°$.

Temps (en mn).	Pouvoir rotatoire dans l'alcool méthylique à 0 %.	20 %.	40 %.	60 %.	80 %.	95 %.
6.......	−102,4	−106,8	−108,8	−114,0	−120,0	–
10.......	− 95,5	− 98,5	−103,3	−108,2	−109,3	−128,5
20.......	− 92,2	− 95,2	− 96,1	− 98,3	− 98,8	−117,2
40.......	− 91,0	− 92,8	− 88,1	− 86,9	− 86,5	−106,0
60.......	− 90,5	− 90,0	− 85,2	− 82,3	− 76,3	− 96,3
240.......	− 90,5	− 86,9	− 84,5	− 81,5	− 74,0	− 67,5

C. *Galactose* 1,5 g % ; $t = 18°$.

Temps (en 1/2 h).	Pouvoir rotatoire dans l'alcool méthylique à 0 %.	20 %.	40 %.	60 %.
0........	123,0	125,2	129,3	136,0
1........	105,1	108,1	113,1	121,4
2........	95,8	96,6	99,5	109,2
4........	84,2	88,0	92,2	93,6
12........	80,3	78,1	80,0	81,3
48........	80,3	77,5	75,8	73,9

D. — *Maltose* 2 g % ; $t = 18°$.

Temps (en 1/2 h).	Pouvoir rotatoire dans l'alcool méthylique à 0 %.	20 %.	40 %.	60 %.
0........	111,3	110,6	108,3	–
1........	115,4	113,7	110,5	107,2
2........	117,9	115,8	111,9	110,5
4........	121,5	118,3	114,1	112,8
16........	126,2	124,0	120,3	118,0
48........	130,4	128,6	126,7	123,2

Deux faits ressortent nettement des tableaux ci-dessus : 1° pour les quatre sucres examinés, le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre optique est fonction croissante de la concentration de l'alcool; 2° le pouvoir rotatoire

limite est déplacé dans un sens qui dépend du sucre étudié : sens des arcs croissants pour le glucose et le fructose, sens des arcs décroissants pour le galactose et le maltose ; mais, *pour le galactose aussi bien que pour les trois autres sucres*, ce déplacement augmente progressivement avec la richesse alcoolique des liqueurs.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Énergie d'activation de la réaction et spécificité de l'ion métallique actif du catalyseur.* Note de Mme **André Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une précédente Note (1) j'ai considéré l'hydrolyse de la liaison peptidique d'une molécule de glycylglycine comme étant due au potentiel d'oxydo-réduction du couple $Co^{++} = Co^{+++} + e^-$ soit : $E_0 = -1,84$, le potentiel redox résultant du passage de cobaltamine divalente à trivalente étant faible : $E = -0,1$. Le potentiel d'oxydo-réduction responsable de la réaction catalytique d'hydrolyse de la liaison peptidique est donc exactement de : $E_0 = -1,74$ eV.

Synthèse des peptides. — Considérons la réaction inverse ; la polymérisation de deux molécules de glycocolle en une molécule de glycylglycine. L'ion Co^{++} peut former avec les dipôles $^+NH_3-CH_2-COO^-$ des liaisons électrovalentes $COO^- Co^{++}$. Nous pouvons imaginer que le groupement $^+NH^3$ d'une molécule puisse être attiré suffisamment près du groupement COO^- de la molécule voisine pour que Co^{++} fortement réducteur, arrache un proton à $^+NH_3$ avec formation d'une liaison covalente chélatée $Co^{+++}\langle{}^{NH_2}_{-OOC}$. Après arrachement du proton sur le groupe amino, la première molécule de glycocolle se trouve alcalinisée par rapport à la seconde et la chélation ayant étiré les liaisons, quatre groupes d'atomes vont se trouver en présence O=C—N. L'atome N

$$\begin{array}{c} O{=}C{-}N \\ /\diagdown\diagup\backslash \\ O{-\!-\!-}H_2 \end{array}$$

étant devenu plus négatif, après que le complexe soit passé de l'état cobalteux à l'état cobaltique, peut se lier à C. La liaison entre C et N rompt la liaison covalente entre N et l'ion central, mais Co^{+++} étant oxydant redonne à N le proton arraché, d'où formation de la liaison $^-O-C=N^+H$. La réaction peut être exprimée par une relation d'équilibre suivant la théorie acide-base de Brönsted :

$$\underset{\text{acide}}{Co^{+++}(R-OC=NH-R')(OH_2)} \rightleftharpoons \underset{\text{base}}{Co^{++}(R-COO^-)(NH_2-R')} + H^+.$$

L'ion central sert donc de transporteur d'ion H^+, c'est l'arrachement du proton du substrat avec une énergie correspondant au potentiel d'oxydo-

(1) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 778.

réduction du couple : $Co^{++} + H^{+} = Co^{+++} + H$, ce potentiel est alors positif et (en tenant compte de ce que nous avons dit au début) égal à $E_0 = 1,94$ eV, qui compense l'énergie d'activation nécessaire pour la réaction. L'action du métal des enzymes à ion métallique actif n'est donc pas seulement la formation de complexe enzyme-substrat mais à l'intérieur du complexe il joue le rôle de transporteur de proton ou d'électrons comme le fait le coenzyme des enzymes protéiques sans métal. Dans certains cas un ion métallique non oxydable comme Zn^{++} ou Mg^{++} peut être associé dans l'enzyme à —SH où la cystéine joue le rôle de transporteur, de même lorsque l'ion trivalent forme des complexes très instables (Ex : manganèse). Pour tous ces enzymes à ion métallique actif le potentiel d'oxydoréduction correspondant au transfert de charge est beaucoup plus grand en valeur absolue, que pour les enzymes purement protéiques. Certaines catalyses biologiques peuvent être obtenues *in vitro* par ion d'un métal spécifique même en l'absence d'enzyme.

Décarboxylation de l'histidine en l'absence d'enzyme. — On a pu réaliser expérimentalement la décarboxylation de différents substrats en l'absence d'enzyme. Ainsi l'histidine peut être décarboxylée par la seule action de l'ion Co^{++} libre ([2]). L'histidine forme avec Co^{++} un complexe qui présente un moment magnétique de 4,4 magnétons de Bohr, correspondant aux trois électrons impairs de Co^{++}. Ce complexe histidino-cobalteux est donc ionique. Après oxygénation le complexe devient diamagnétique, ce qui indique qu'il est alors covalent.

L'histidine donne également des complexes avec Ni^{++}, Cu^{++} et Fe^{++} mais avec aucun d'eux il n'y a réaction de décarboxylation. Avec les deux premiers il y a sans doute formation de complexes plans chélatés stables qui ne peuvent être oxydés. Avec le fer il se forme un complexe octaédrique, après oxygénation l'ion central devient ferrique, mais l'ion se dissocie du complexe sans qu'il y ait réaction catalytique. D'après ce que j'ai pu déduire de l'étude théorique que j'ai faite sur d'autres substrats (Ex : glycylglycine) je pense que si la réaction catalytique n'a pas lieu alors qu'il y a transfert de charge (passage de l'état ferreux à l'état ferrique) c'est parce que le potentiel d'oxydo-réduction du couple $Fe^{++} = Fe^{+++} + e^{-}$ est trop élevé : $E_0 = -0,771$. En effet la chaleur de formation du complexe activé qui est le complexe oxygéné est de : $\Delta H = -38,2$ K calories, dans le passage du complexe ionique au complexe activé $\Delta S = 0$ d'où $\Delta H = \Delta F = -38,2$ K calories. Cette énergie libre d'activation ne peut être compensée que par un couple présentant un potentiel d'oxydo-réduction au plus égal à : $-38\,200/23\,000 = -1,66$ eV. L'ion libre Co^{++} qui est réducteur à l'état bivalent (ce qui n'est pas le cas pour Cu^{++} et Ni^{++}) et dont le potentiel d'oxydo-réduction du couple $Co^{++} = Co^{+++} + e^{-}$

(2) Hearon, *Federation Proc.*, 6, 1947, p. 260.

est : $E_0 = -1,84$ tel que $-1,84 < -1,66$ peut permettre la décarboxylation de l'histidine.

Les hypothèses que j'ai faites sur la glycylglycine au point de vue du potentiel d'oxydo-réduction du couple activateur paraissent se vérifier pour la réaction catalytique dans le cas de l'histidine.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *La réaction du tétroxyde d'osmium et de l'iodure de potassium en solution aqueuse*. Note de Mlle **Simone Hatem**, présentée par M. Christian Champy.

Dans le mélange neutre de solutions d'iodure de K et d'acide osmique, il se développe une coloration jaune et ce mélange a des propriétés histochimiques différentes de la solution d'acide osmique ([1]).

Ruff et Mugdan ([2]) avaient étudié ce mélange et, plus tard, Orlow ([3]). Celui-ci confirme la présence d'iode en milieu acide et ne signale, en milieu neutre, que la couleur jaune sans aucun phénomène chimique.

J'ai repris l'étude de ce qui se passe en milieu neutre parce que c'est en milieu neutre qu'apparaissent les propriétés histochimiques intéressantes. J'ai employé la méthode des variations continues appliquée à l'absorption lumineuse ([4]), complétée par l'examen spectral des solutions dans l'ultraviolet. Toutes les opérations ont été faites avec les plus grands soins de propreté, la plus petite trace d'impureté déclenchant une réduction progressive de OsO_4.

L'étude des variations continues a été faite avec le spectrophotomètre électronique, et dans la région de 3 800 à 4 100 Å, région où le nombre donnant la densité d'absorption du mélange est nettement supérieur à celui des deux constituants.

J'ai centré l'étude autour de la solution de OsO_4 à 2 %, utilisée en micrographie et j'ai fait varier la dilution de IK et de cette solution :

A. Lorsque la dilution de IK est supérieure ou égale à celle de OsO_4 ;

a. le mélange est jaune ;

b. les solutions sont stables et ne renferment pas d'iode libre ;

c. la courbe des écarts à la loi d'additivité fait apparaître un complexe dont la formule est donnée par le mélange maximum ([4]) des solutions équimoléculaires et qui correspond à une molécule de OsO_4 pour 1 mol de IK.

On pourrait assigner au complexe le schéma suivant correspondant à la systématique de Werner :

$$\left[\begin{matrix} OsO_4 I \\ H_2O \end{matrix}\right] K.$$

([1]) C. Champy, *J. Anat.*, 4, 1913.

([2]) *J. prakt. Chem.*, 2, 1898, p. 143-148.

([3]) *Chem. Z.*, 31, 1907, p. 1063.

([4]) P. Job, *Ann. Chim.*, 10e série, 9, 1928.

La réaction est incomplète : l'examen des spectres dans l'ultraviolet révèle la présence des bandes de OsO_4 en solution aqueuse qui persistent non déplacées mais moins absorbantes. Il semble en résulter l'équilibre suivant :

$$OsO_4 + IK + H_2O \rightleftharpoons \begin{bmatrix} OsO_4I \\ H_2O \end{bmatrix} K$$

Le complexe est imparfait.

B. Lorsque la dilution de IK est inférieure à celle de OsO_4 :

a. le mélange est brun acajou (couleur de l'ion I_3) et le spectre complet dans l'ultraviolet révèle la présence de cet ion caractérisée par deux larges bandes d'absorption ;

b. les solutions sont instables et toute mesure devient impossible pour un mélange très riche en IK. L'instabilité est vraisemblablement due au dégagement lent et continu de l'iode qui cette fois est décelé à l'état de traces ;

c. l'étude des variations continues donne toujours un écart à la loi d'additivité ce qui laisse subsister l'hypothèse du complexe. De plus, les applications histologiques restent inchangées.

En définitive, OsO_4 provoque une libération d'iode, cet iode s'engage avec OsO_4 dans certaines proportions, pour former le complexe. Au-delà de ces proportions, l'iode en excès s'associe pour former I_3 suivant la relation

$$I + I^2 \rightleftharpoons I^3.$$

Remarque de M. C. Champy *sur la Note précédente.*

Si j'ai présenté cette Note de Chimie pure, c'est qu'elle présente un grand intérêt pour les cytologistes. En effet, les réactions histochimiques du mélange $OsO_4 + KI$ sont totalement différentes de celles de OsO_4 pur. Au lieu d'une coloration des graisses (comme on sait par oxydation des doubles liaisons), on observe une coloration très fine des corps à fonction phénolique et notamment de l'adrénaline chez les animaux, des tannoïdes chez les Végétaux.

En tous cas, la réaction est extrêmement sensible et permet de déceler par exemple les tannoïdes dès le réseau de Golgi du méristème qui va former des vacuoles à tannoïdes et l'adrénaline dans les plus fines terminaisons nerveuses.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Nouvelle méthode de dosage gravimétrique du tungstène. Spectres d'absorption infrarouge des tungstates précipités à différents* pH. Note de Mme **Thérèse Dupuis**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'analyse des tungstates purpuréocobaltiques précipités à différents pH et l'étude de leur spectre d'absorption infrarouge permettent de proposer le paratungstate purpuréocobaltique comme forme de dosage gravimétrique du tungstène.

Dans une étude générale des gravimétries du tungstène, nous avons pu nous rendre compte qu'il existe peu de méthodes satisfaisantes. Certains réactifs organiques conduisent à d'assez bons résultats, mais tous les dosages qui les utilisent se terminent par la pesée sous forme de WO_3. La précipitation sous forme de tungstate minéral, quand elle est quantitative, peut servir aux séparations mais ne convient pas au dosage pondéral car le poids du précipité recueilli n'est pas reproductible. C'est le cas du tungstate de plomb.

Nous proposons d'utiliser la précipitation sous forme de tungstate purpuréocobaltique. En effet, une solution aqueuse saturée de chlorure purpuréocobaltique $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$ ajoutée à une solution aqueuse de tungstate alcalin de pH inférieur à 7 fournit à froid, un précipité rose, se déposant bien, et quantitatif. La composition de ce précipité, comme celle des autres tungstates minéraux varie avec le pH du milieu où s'opère la précipitation. Une étude systématique de la composition du précipité en fonction du pH peut être schématisée de la façon suivante :

pH 2 à 3,1, composition constante : $4\,WO_3.X_2O$ (métatungstate);

pH 3,9 à 4,5, composition constante : $3\,WO_3.X_2O$ (tritungstate);

pH 5,1 à 6,8, composition constante : $2,4\,WO_3.X_2O$ (paratungstate);

pH supérieur à 8 en milieu alcoolique : $WO_3.X_2O$ (tungstate normal), X_2 représente ici le cation $[CoCl(NH_3)_5]$.

Les résultats des analyses de cobalt et d'ammoniac contenus dans ces précipités sont assez imprécis à cause de la forte proportion de tungstène entrant dans ces composés. Afin de les confirmer nous avons enregistré les spectres d'absorption infrarouge entre 6 et 15 μ, puis entre 15 et 25 μ, par la méthode des poudres, des précipités obtenus aux différents pH.

Afin d'identifier ces spectres, nous avons également préparé les tungstates de sodium, potassium et baryum correspondants et enregistré leur spectre dans les mêmes conditions. Nous avons dû également enregistrer ceux de WO_3 et des deux acides tungstiques précipités par acidification des solutions de tungstate de sodium. L'examen des spectres des tungstates purpuréocobaltiques met en évidence trois catégories de spectres. Seuls le métatungstate, le paratungstate et le tungstate normal possèdent des spectres différents et caractéristiques. De plus, les spectres des précipités préparés entre pH 3,5 et 4,5 montrent nettement que ce sont toujours des mélanges (en proportion constante) de méta- et de paratungstate purpuréocobaltiques. Ces résultats portant sur des solides sont en accord avec ceux de P. Souchay [1] sur les solutions de tungstate de sodium acidifiées. Suivant les notations de cet auteur, nous appellerons ψ-métatungstates les précipités obtenus à froid au-dessous de pH 3,1 et paratungstates-A ceux qui sont préparés à froid entre pH 5 et 7.

---

(1) P. Souchay, *Ann. Chim.*, 18, 1943, p. 61.

Les spectres des ψ-métatungstates et des paratungstates-A entre 6 et 15 μ présentent la même allure : ils montrent au-dessous de 870 cm^{-1} une très forte absorption et les bandes, assez larges surtout pour les paratungstates, sont difficiles à pointer. Par contre dans la région 930-965 cm^{-1} les spectres sont caractérisés par une bande forte et bien marquée permettant de distinguer facilement les deux catégories de tungstates. Le spectre du tungstate normal est analogue à celui du tungstate de sodium WO_4Na_2 déjà étudié (J. Lecomte et C. Duval) (2).

Les bandes relevées sur les spectres sont réunies sur le tableau suivant :

Métat. purpuréo...	795 (F)	890 (m)		950 (F)	962 (f)
Métat. Na, K, Ba..	782 (F)	893 (m)		950 (F)	
Parat. A. purpuréo.	806 (TF)	873-886 (m)	940 (F)		
Parat. A. Na, K, Ba.	808 (TF)	871-888 (m)	935 ou 940 (F)		
WO_3............	770 (large) 820-830-871 (f)		920 (f)		
WO_3 hyd. (blanc)..		893 (aF)			962 (aF)
WO_3 hyd. (jaune).			940 (tf)		1005 (aF)
T. normal purpuréo.........	826,5 (TF)	891,5 (f)	929 (f)		
WO_4Na_2, WO_4K_2.	824-832 (TF)	856 (m)	930 (f)		

On retrouve souvent la bande à 960 cm^{-1} dans le spectre des méta-tungstates : quand on acidifie la solution de tungstate alcalin, il peut précipiter une faible quantité d'acide tungstique blanc. Dans le cas des précipités obtenus à pH 4, les deux bandes à 940 cm^{-1} et à 950 cm^{-1} apparaissent nettement séparées sur les spectres. L'étude des spectres entre 15 et 25 μ est en cours.

Les résultats précédents montrent qu'on ne peut utiliser comme forme de pesée que le paratungstate et le métatungstate. L'étude thermogravimétrique du paratungstate, confirmant sa composition montre qu'il est stable jusqu'à 80°. La courbe de thermolyse montre qu'il se décompose jusqu'à 500° environ. De 500 à 790° s'étend un palier horizontal correspondant au mélange des oxydes de cobalt et de tungstène. Des séries d'isothermes à 50, 55, 60, 65 et 80° montrent que le précipité peut être séché sans inconvénient pendant 1 h à 70°. Il se prête très bien à la technique des dosages automatiques. Le facteur analytique est $F_{para} = 0,741$ pour WO_3. L'erreur est de $\pm 0,6\%$. Le précipité peut être dissous dans l'ammoniaque pour être utilisé en colorimétrie. La précipitation sous forme de métatungstate a l'avantage de pouvoir se faire en présence de fer. Cependant, différentes causes d'erreur rendent cette forme de dosage moins recommandable. Les modes opératoires et les résultats numériques paraîtront dans un mémoire plus détaillé.

---

(2) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 249.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des agents alcalins sur la quercétine.* Note (*) de MM. **Georges Zwingelstein** et **Jacques Jouanneteau**, présentée par M. Marcel Delépine.

Par traitement à la potasse, la quercétine est transformée en un corps qui semble être une penta-hydroxy-benzyl-coumaranone.

Au cours d'une récente communication, nous avons pu montrer, en collaboration avec C. Mentzer, [1], que la taxifoline (I) [2], traitée à chaud par une solution aqueuse de potasse, se transforme en tétra-hydroxy-4.6.3'.4' benzyl-2 coumaranone-3 (II) [3].

(I) → (II)

Une technique analogue appliquée à la quercétine $C_{15}H_{10}O_7$ aboutit à un mélange de corps d'où nous avons pu isoler un composé incolore, de formule brute $C_{15}H_{12}O_7$ dont la préparation et les propriétés chimiques sont les suivantes :

On dissout 4 g de quercétine, F 320° C λ_{max} à 375 et à 256 mμ ($E_{1\,cm}^{1\,\%}$ à 375 mμ = 1450 et $E_{1\,cm}^{1\,\%}$ à 256 mμ = 1400 dans l'alcool), dans 500 cm³ d'eau contenant 40 g de potasse. La solution est amenée par chauffage à 90° C, puis maintenue à cette température pendant 5 mn sous courant d'azote. On arrête le chauffage, on refroidit la solution puis on l'acidifie jusqu'à pH 3-4 au moyen d'acide chlorhydrique concentré. Le mélange est alors abandonné 4 h à la glacière. Par filtration, on récupère ainsi 1 g de quercétine non transformée. Le filtrat est additionné de 90 g de chlorure de sodium que l'on dissout par agitation, puis cette solution est extraite à l'acétate d'éthyle ou à l'éther sulfurique sans peroxydes. Les extraits éthérés évaporés sous vide fournissent 1,5 g de résidu blanc. Ce solide est redissous dans le minimum d'eau à l'ébullition et abandonné à la cristallisation à + 4°. On obtient ainsi 400 à 500 mg de fines aiguilles blanches qui, après recristallisations successives dans l'eau, ont un point de fusion de 241° C au bloc Maquenne (point de fusion instantanée).

(*) Séance du 21 février 1955.

(1) J. Jouanneteau, G. Zwingelstein et C. Mentzer, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1514.

(2) Préparée selon J. C. Pew, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3031.

(3) T. A. Geissman et H. Lischner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3001.

Ces cristaux présentent les caractéristiques suivantes : spectre d'absorption ultraviolet : λ_{max} 287 mμ dans l'alcool ($E^{1\%}_{1\,cm}$ 800), inflexion à 315 mμ, ils sont solubles dans l'alcool, l'eau, l'acétate d'éthyle et insolubles dans le benzène, l'éther de pétrole, ils ne donnent pas de coloration avec le réactif magnésium-acide chlorhydrique.

Le produit cristallisé ainsi obtenu, séché sous grand vide (10^{-3} mm de Hg), donne une perte de poids de 2,96 % (théorie : 2,87 % pour $C_{15}H_{12}O_7$, 0,5 H_2O).

Analyse : $C_{15}H_{12}O_7$, 0,5 H_2O ; calculé %, C 57,5 ; H 4,18 ; trouvé %, C 57,55, 57,60 ; H 4,29, 4,59.

Par acétylation dans un mélange pyridine-anhydride acétique pendant 3 h à 100° C, on obtient un dérivé penta-acétylé blanc ($C_{29}H_{22}O_{12}$) qui, recristallisé dans l'alcool éthylique, donne des aiguilles blanches de F 174-176° C. Par chromatographie de ces cristaux dissous dans le benzène, sur de l'alumine traitée à l'acide chlorhydrique et séchée à 200° C, on élimine un certain nombre d'impuretés et la fraction principale cristallise dans l'alcool en cristaux blancs de F 181° C. (Nous avons vérifié en chromatographiant un mélange des acétates de taxifoline, de tétrahydroxy-4.6.3'.4' benzyl-2 coumaranone-3 et de quercétine que cette technique permet leur séparation et n'entraîne pas de modification de ces produits.)

Les cristaux obtenus présentent les caractéristiques suivantes : spectre d'absorption ultraviolet : λ_{max} 318 mμ dans l'alcool ($E^{1\%}_{1\,cm}$ 600), inflexion à 320 mμ.

Analyse : $C_{25}H_{22}O_{12}$, calculé %, C 58,36 ; H 4,31 ; trouvé %, C 58,70 ; H 4,30.

D'après nos connaissances actuelles sur les transpositions moléculaires dans cette série hétérocyclique, ce nouveau composé est probablement de la penta-hydroxy-2.4.6.3'.4' benzyl-2 coumaranone (III) qui a dû se former par suite d'une oxydoréduction ([4]) suivie d'une régression de cycle, conformément au mécanisme suivant :

Quercétine.

Intermédiaire hypothétique.

Corps (III).

([4]) Le produit d'oxydation correspondant n'a pas encore pu être isolé jusqu'ici.

Seule, la synthèse totale du corps en question par une méthode connue permettra de vérifier définitivement cette hypothèse. Une telle synthèse est actuellement en cours.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Colorants azoïques dérivés de la triméthyl-2.3.3-indolénine.* Note de MM. **François Gault** et **Henri Wahl**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'un de nous a montré que le chlorure de p-nitrophényl-diazonium se fixe sur le groupe méthyle du méthyl-2-benzothiazole en formant un mélange de mono et de disazoïque [1]. Il était intéressant de savoir si d'autres hétérocycles possédant en α de l'azote un groupe méthyle réactif présentaient les mêmes réactions.

Les essais que nous rapportons ont trait à la triméthyl-indolénine dont l'analogie avec le méthylbenzothiazole est bien connue. Effectivement, en mélangeant des proportions moléculaires de cette base (A) dissoute dans l'acide acétique avec le diazoïque de la p-nitraniline préparé selon les méthodes classiques (pH 2 environ), on observe la formation très rapide d'un colorant rouge. Ce produit est le chlorhydrate d'une base (B) qu'on obtient facilement par action de l'ammoniaque ($X = NO_2$). Recristallisée dans l'alcool, elle forme des bâtonnets rouge violacé à reflets bleus, de point de fusion 236°, dont la composition, donnée par l'analyse, correspond à la formule $C_{17}H_{16}N_4O_2$ (PM = 308), qui est celle d'un monoazoïque (C = 66,47 % ; H = 5,48 % ; N = 18,14 % ; Calc. : C = 66,23 % ; H = 5,19 % ; N = 18,18 %).

(A) $\xrightarrow{p\text{-}X\text{-}C_6H_4\text{-}N_2Cl}$ (B) : $C—CH_2—N=N—C_6H_4—X$

(A) $\downarrow (CH_3)_2SO_4$; (B) $\downarrow CH_3I$

$\overset{+}{N}$—CH_3 : $C—CH_3$ $\xrightarrow{p\text{-}X\text{-}C_6H_4\text{-}N_2Cl}$ (C) : $C=CH—N=N—C_6H_4—X$

(1) Pierrot et Wahl, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1049; cf. *ibid.*, 240, 1955, p. 879.

Par analogie avec le cas du méthylbenzothiazole, on pouvait penser que le groupe azoïque était fixé sur le groupe méthyle en α de l'azote. Effectivement, en chauffant le produit (B) en tube scellé, avec un excès d'iodure de méthyle à 100°, nous avons obtenu un sel, qui a été transformé en base (C), cristallisée dans l'alcool ($X = NO_2$). PF = 185°. (N = 17,14 % ; Calc. : N = 17,39 %).

Cette base se montre identique au produit (D) ($X = NO_2$ dans C) préparé d'après König et Muller [2], par copulation du chlorure de *p*-nitrophényldiazonium sur le méthylsulfate de tétraméthylindoléninium et dont ces auteurs ont déterminé la structure.

La même réaction se produit avec des rendements de 60 à 90 % en remplaçant le diazoïque précédent par ceux de la *p*-chloraniline (X=Cl) et de l'aniline (X=H). La comparaison des dérivés de méthylation des monoazoïques de la *p*-chloraniline et de l'aniline avec les produits correspondants préparés d'après König et Muller montre leur identité.

X.	NO_2.		Cl.		H.	
	C.	D.	C.	D.	C.	D.
F (°C)	185	185	141,5	141,5	109	109
λ_m (mμ)	506	506	438	438	437	437
$\varepsilon . 10^{-4}$	4,60	4,60	4,03	4,03	3,86	3,86

Cette réaction de copulation directe sur le groupe méthyle de la base (A) se révèle beaucoup plus rapide et plus facile que dans le cas du méthylbenzothiazole. Ceci est d'autant plus singulier qu'au contraire, en employant les sels quaternaires correspondants, les sels de diméthyl-1.2 benzothiazolium donnent immédiatement et quantitativement des disazoïques [3], alors qu'avec les sels de tétraméthylindoléninium, on n'a signalé jusqu'ici que des monoazoïques. Il y a donc une inversion dans la réactivité des bases elles-mêmes et celle de leurs sels.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les hydrazino-pyrimidines.* Note de MM. David Libermann et André Rouaix, présentée par M. Marcel Delépine.

Par simple chauffage avec l'hydrate d'hydrazine en milieu alcoolique, les thiouraciles substitués se laissent transformer en dérivés hydrazinés correspondants d'autant plus facilement que les substituants en positions 5 et 6 sont plus lourds ou plus nombreux.

L'intérêt suscité par l'étude des hydrazines hétérocycliques s'est accru depuis la découverte par Druey et Ringier [1] des propriétés hypotensives

---

(2) *Ber.*, 57, 1924, p. 147; König, *Ber.*, 57, 1924, p. 891.
(3) Wahl et Le Bris, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 248, 587, 1277.

(1) *Helv. Chim. Acta*, 34, 1951, p. 195.

des hydrazino-phtalazines. Étant donné le rôle important joué dans le métabolisme animal par les pyrimidines, nous avons voulu réaliser la synthèse de quelques hydrazino-pyrimidines.

A notre connaissance, les seules hydrazino-pyrimidines préparées jusqu'à présent l'ont été par Boarland et coll. ([2]). Ces auteurs ont obtenu l'hydrazino-2 diméthyl-4 : 6 pyrimidine ainsi que la dihydrazino-2 : 4 pyrimidine par l'action de l'hydrate d'hydrazine sur les dérivés chlorés correspondants. Or, la préparation et surtout la conservation de certaines chloropyrimidines pose souvent des problèmes difficiles à résoudre. Certaines mercapto-pyrimidines, telles que les thiouraciles, étant plus accessibles, nous avons étudié leur comportement vis-à-vis de l'hydrate d'hydrazine.

Le thio-2 uracile non substitué ne réagit pas avec l'hydrate d'hydrazine, même après 48 h de chauffage en milieu alcoolique.

Par contre, le dithio-2 : 4 uracile réagit facilement, mais un groupement seulement se trouve remplacé. Par analogie avec le comportement des dithio-uraciles vis-à-vis de l'ammoniac ([3]) et à cause de l'inertie du groupement mercapto dans le thio-2 uracile, nous considérons que le produit obtenu est la mercapto-2 hydrazino-4 pyrimidine.

L'inertie vis-à-vis de l'hydrazine du groupement mercapto du thio-2 uracile s'atténue par l'introduction de substituants. La vitesse de la réaction dépend non seulement de la nature du substituant, mais aussi de sa position.

Ainsi le méthyl-6 thio-2 uracile réagit péniblement avec l'hydrate d'hydrazine et fournit après un long chauffage l'hydrazino-pyrimidine correspondante avec un très faible rendement. Par contre, le méthyl-5 thio-2 uracile, après 7 h de chauffage, donne la méthyl-5 hydrazino-2 hydroxy-4 pyrimidine avec un rendement de 53 %. Le propyl-6 thio-2 uracile réagit plus vite avec l'hydrazine que le dérivé 6-méthylé, mais le rendement est encore faible, tandis que le phényl-6 ou le benzyl-6 thiouraciles, après 7 h de chauffage, se transforment en hydrazines correspondantes avec un rendement de 70 %. Enfin le méthyl-6 benzyl-5 thio-2 uracile, le triméthylène-5 : 6 et le tétraméthylène-5 : 6 thio-2 uracile fournissent après 7 h de chauffage des rendements de 75 à 80 % d'hydrazino-pyrimidines.

On peut résumer les réactions étudiées par le schéma suivant :

```
(3)  NH—CO    (4)                         N═COH
                                          |
                          SH
(2)  CS   C—R′ (5)   ————————→   NH2NH.C    C.R′ + SH2
     |    ||         + NH2NH2            ||    ||
(1)  NH—C    R″ (6)                       N—C.R″
       (I)                                  (II)
```

([2]) Boarland, Mc Omie et Timms, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4691.

([3]) Russel, Elion, Falco et Hitchings, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2279.

A titre d'exemple, nous décrivons la préparation de la méthyl-6 benzyl-5 hydroxy-4 hydrazino-2 pyrimidine :

On chauffe à reflux pendant 7 h 100 g de méthyl-6 benzyl-5 thio-2 uracile avec 200 cm³ d'hydrate d'hydrazine à 99 % dans 1200 cm³ d'alcool absolu. On laisse une nuit en glacière et on essore le produit cristallisé entre temps. On lave à l'alcool et on sèche. On obtient ainsi 75 g (75 %) de longues aiguilles incolores.

Les hydroxy-4 hydrazino-2 pyrimidines suivantes substituées en 5, en 6 ou aux deux endroits, ont été préparées et ont fourni des analyses tout à fait concordantes. Nous en donnons les formules, les points de fusion ou plutôt de décomposition et les rendements.

R'.	R''.	Formule.	F (déc.) (°C).	Rendement (%).
Benzyl-5	Méthyl-6	$C_{12}H_{14}ON_4$	216-217	75
Méthyl-5	H	$C_5H_8ON_4$	225	53
H	Phényl-6	$C_{10}H_{10}ON_4$	224-225	70
H	*n*-propyl-6	$C_7H_{12}ON_4$	185-186	Faible
H	Benzyl-6	$C_{11}H_{12}ON_4$	190	88
Triméthylène-5 : 6		$C_7H_{10}ON_4$	255-256	80
Tétraméthylène-5 : 6		$C_8C_{12}ON_4$	260	78

La *Mercapto-2 hydrazino-4 pyrimidine* $C_4H_6N_4S$ F 277-278° (déc.) a été préparée avec un rendement de 15 %.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des esters orthophosphoriques β-halogénés* (I). Note de MM. **René Hazard**, **Pierre Chabrier**, Mme **Abigaël Carayon-Gentil** et Mme **Yvonne Fiévet**, présentée par M. Léon Binet.

Les auteurs décrivent la préparation et quelques propriétés d'esters orthophosphoriques, β-halogénés et étudient la réactivité de l'atome d'halogène dans les réactions de double décomposition.

L'introduction du radical orthophosphorylé dans différentes molécules organiques nous paraissant souhaitable, nous nous sommes proposé d'étudier des composés phosphorylés susceptibles de permettre cet apport.

Les esters orthophosphoriques halogénés de la forme $H_2PO_4(CH_2)^nX$ (I) ont été choisis, l'halogène terminal devant permettre par une réaction de double décomposition d'introduire le radical $H_2PO_4(CH_2)^n$ dans un composé organique se prêtant à cet échange. Dans cette Note nous étudierons une nouvelle voie d'accès et la mobilité de l'halogène de deux composés du type (I) dans lesquels $n = 2$; $X = Cl$ et $X = Br$.

Les acides β-halogéno-éthylphosphoriques $H_2PO_4CH_2CH_2X$; $X = Cl$,

X = Br, sont connus. E. Fischer et E. Pfhaler [1] préparent le dérivé chloré par action de l'oxychlorure de phosphore sur le glycol. F. Zetzsche et M. Nachman [2] obtiennent le dérivé bromé en faisant réagir le bromure d'éthylène sur le phosphate monoargentique. Ces techniques sont délicates et les rendements sont souvent mauvais : aussi avons-nous préféré utiliser la méthode de P. Brigl et H. Muller [3] consistant à faire agir le chlorure de l'acide diphénylphosphorique sur un composé hydroxylé en présence de pyridine et à éliminer les groupements arylés soit par hydrolyse alcaline ou acide, soit par hydrogénation catalytique.

Ester β-chloréthyldiphénylphosphorique : $ClCH_2CH_2OPO(OC_6H_5)_2$. — Cette substance s'obtient en faisant réagir en quantités équimoléculaires vers 0° le chlorure de l'acide diphénylphosphorique sur la monochlorhydrine du glycol dissoute dans un excès de pyridine. Après 24 h de contact, on élimine par filtration le chlorhydrate de pyridine formé et purifie par rectification sous vide l'ester cherché. $É_{0,5-0,1\,mm}$ 165-175°. Rdt 70 %. C'est un liquide sirupeux, incolore, soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène, l'acétone et l'acide acétique, insoluble dans l'eau.

Analyse. — $C_{14}H_{14}O_4PCl$, calculé % ; P 9,92 ; Cl 11,36 ; trouvé %, P 9,80 ; Cl 11,08.

Ester β-brométhyldiphénylphosphorique : $BrCH_2CH_2OPO(OC_6H_5)_2$. — Cette substance s'obtient en opérant comme précédemment. Toutefois elle n'est pas distillable même sous 0,1 mm et se décompose lorsqu'on la chauffe. On la purifie aprés avoir chassé les solvants par distillation sous vide et en reprenant le résidu par l'éther qui dissout le composé à l'exclusion des impuretés qui l'accompagnent. C'est un liquide sirupeux, soluble dans les mêmes solvants que le dérivé chloré correspondant.

Analyse. — $C_{14}H_{14}O_4PBr$, calculé %, P 8,68 ; Br 22,40 ; trouvé %, P 8,45 ; Br 21,52.

L'emploi de l'une ou de l'autre de ces substances comme réactif de phosphorylation suppose d'une part la possibilité d'hydrolyse sélective des groupements phénoliques et d'autre part l'hydrolyse préférentielle de l'halogène dans l'ester β-halogénoéthylphosphorique que l'on peut considérer comme un diester mixte (phosphorique, chlorhydrique) du glycol.

Nous avons donc étudié l'action des alcalis sur les esters β-chloro et β-bromoéthyldiphénylphosphorique en milieu hydroalcoolique (80°). L'halogène libéré a été dosé par la méthode de Charpentier-Volhard, l'acide phosphorique par la méthode de Briggs et le phénol à l'état de tribromophénol. Le tableau suivant présente les résultats obtenus.

---

(1) *Ber. dt chem. ges.*, 53, 1920, p. 1620.

(2) *Helv. Chim. Acta.*, 8, 1925, p. 943.

(3) *Ber. dt chem. ges.*, 72, 1939, p. 2121.

Ester β-chloroéthyldiphénylphosphorique.							Ester β-bromoéthyldiphénylphosphorique. Soude 2 M.			
Soude 2 M.				Soude 4 M.						
A 20° libéré %.		A 78° libéré %.		A 18° libéré %.			A 20° libéré %.		A 78° libéré %.	
Phénol.	Chlore.	Phénol.	Chlore.	Phénol.	Chlore.	Temps d'hydrolyse.	Phénol.	Brome.	Phénol.	Brome
47	–	72	3,1	72	–	5 mn	31	–	75	17
54	–	78	6	85	21	15 »	46,2	1	81,7	26
60	1,3	82,7	8	87	25	30 »	54,5	5,4	–	–
65,7	2	–	36,3	–	–	2 h	60	8,9	82,4	70
72	–	–	49	–	–	4 »	–	–	–	–
–	–	–	–	–	70	6 »	–	–	–	–
–	3,5	–	–	–	–	48 »	82	20	–	–

La recherche de l'acide phosphorique libre a toujours été négative. On constate à la lecture :

1° que le groupement phénolique est rapidement hydrolysé par les alcalis;

2° que dans les mêmes conditions le brome est libéré plus rapidement que le chlore.

En traitant une molécule d'ester β-chloroéthyl-diphényl-phosphorique à 15° durant 48 h, par 2 mol de soude en solution hydroalcoolique on libère le phénol et isole, après élimination du phénol, le sel de sodium de l'ester β-chloroéthylphosphorique.

En faisant agir l'ester β-bromoéthyl-diphényl-phosphorique en milieu hydroalcoolique sur la théophylline nous avons pu isoler la combinaison (II) fondant à 165°.

```
CH3  N——CO
         |
     CO  C—N—CH2CH2OPO(OC6H5)2
     |   ||  \
     |   ||   >CH
     |   ||  //
CH3—N——C—N
```

(II)

Analyse. — $C_{21}H_{21}O_6N_4P$, calculé %, C 53,16; H 4,43; N 11,81; P 6,54; trouvé %, C 53,63; H 4,77; N 11,2; P 6,63.

Cet ensemble de résultats montre que les esters phosphoriques β-halogénés du type $XCH_2CH_2OPO(OC_6H_5)_2$ et plus singulièrement le dérivé bromé, peuvent être utilisés, comme transporteur du radical phosphoryléthyl $-CH_2CH_2OPO(OH)_2$ dans certains composés organiques.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle méthode de synthèse des amides α-acétyléniques* N-*disubstitués*. Note (*) de M. **Roland Epsztein**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Par action des chlorures de diméthylcarbamyle sur les dérivés sodés des composés contenant une ou deux fonctions acétyléniques vraies, on obtient les mono ou les diamides correspondantes.

Dans le cadre des recherches poursuivies dans notre laboratoire, il nous a paru intéressant d'étudier l'action des dérivés métalliques de ces composés sur les chlorures de carbamyle N-disubstitués. Comme nous l'espérions, ces recherches nous ont conduit à une nouvelle méthode de préparation des amides α-acétyléniques.

Signalons que, de façon générale, l'action des chlorures de carbamyle sur les composés organométalliques semble n'avoir été que très peu étudiée. En fait, à part un article de Wegler et Binder [1] décrivant la préparation, par cette méthode, de la diéthylamide de l'acide indole β-carboxylique, nous n'avons trouvé dans la littérature chimique aucun travail traitant de ce type de réaction.

Les essais que nous avons réalisés jusqu'à présent nous ont permis de constater que le chlorure de diméthylcarbamyle, $ClCON(CH_3)_2$, réagit comme prévu avec les dérivés sodés des composés contenant une ou même deux fonctions acétyléniques vraies, aussi bien en série aliphatique qu'aromatique :

$$R-C{\equiv}C-Na + ClCON(CH_3)_2 \rightarrow R-C{\equiv}C-CON(CH_3)_2.$$

Le dérivé sodé de l'acétylénique est préparé par la méthode de Vaughn, Vogt et Nieuwland [2], au sein de l'ammoniac liquide. Puis le chlorure de diméthylcarbamyle, en solution dans l'éther anhydre, est ajouté goutte à goutte en quantité équimoléculaire, la température du mélange étant maintenue aux environs de — 60°. Après un contact de quelques heures, on laisse évaporer la plus grande partie de l'ammoniac et traite par de l'eau. La couche éthérée est lavée à l'eau et séchée. Le produit brut est purifié soit par distillation, soit par recristallisation.

Nous avons obtenu ainsi, avec des rendements de l'ordre de 60 %, quelques monoamides monoacétyléniques :

I. Heptyne-2 diméthylamide-1, à partir de l'hexyne-1,

$$C_4H_9-C{\equiv}C-CON(CH_3)_2 \qquad (\text{É}_{0,1}\ 87^\circ;\ n_D^{16}\ 1{,}4770).$$

(*) Séance du 21 février 1955.

[1] *Arch. Pharm.*, **275**, 1937, p. 506.

[2] *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 1934, p. 2120.

II. Dodécyne-2 diméthylamide-1, à partir de l'undécyne-1,

$$C_9H_{19}-C\equiv C-CON(CH_3)_2 \qquad (\text{É}_{0,08}\,126^\circ;\ n_D^{19,5}\ 1,4760).$$

III. Phényl-3 propyne-2 diméthylamide-1, à partir du phényl-acétylène,

$$C_6H_5-C\equiv C-CON(CH_3)_2 \qquad (\text{F } 101^\circ).$$

D'autre part, le composé diacétylénique

$$HC\equiv C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C\equiv CH$$

nous a fourni simultanément les dérivés mono et disubstitués,

IV. Nonadiyne-2.8 diméthylamide-1,

$$HC\equiv C-(CH_2)_4-C\equiv C-CON(CH_3)_2 \qquad \text{É}_{0,2}\,115^\circ;\ n_D^{24,5}\ 1,5010).$$

V. Décadiyne-2.8 bis-diméthylamide-1.10,

$$(CH_3)_2NOC-C\equiv C-(CH_2)_4-C\equiv C-CON(CH_3)_2 \qquad (\text{F } 82\text{-}83^\circ).$$

Ce dernier composé qui est le seul parmi les produits décrits qui soit soluble dans l'eau, se trouve dans les eaux de lavage de la solution éthérée. Après évaporation de l'eau sous vide, il est recristallisé dans le cyclohexane.

Tous ces composés sont, à notre connaissance, nouveaux. En présence de nickel de Raney, ils absorbent une quantité d'hydrogène sensiblement théorique (2 mol par molécule de composé monoacétylénique et 4 par molécule de composé diacétylénique), fournissant les dérivés saturés correspondants ([3]), ([4]), ([5]), ([6]).

CRISTALLOGRAPHIE. — *Étude cristallographique du diphényl-picryl-hydrazyle.* Note de M[lle] **Micheline Sternberg**, transmise par M. Charles Mauguin.

Le radical organique diphényl-picryl-hydrazyle (DPPH) existe sous forme de monocristaux stables qui intéressent vivement les physiciens par leur résonance paramagnétique. Préparé par la méthode de Poirier, Kahler et Benington ([1]), il a été cristallisé : *a.* dans un mélange de benzène, de ligroïne et d'éther; *b.* dans le chloroforme.

Les cristaux obtenus par la méthode *a* se présentent sous forme de prismes monocliniques dont la dimension moyenne est de l'ordre de 5 mm. Par redissolution dans le cyclohexane, passage sur une colonne d'alumine qui retient

---

([3]) Ruhoff et Reid, *ibid.*, 59, 1937, p. 4012.

([4]) Staudinger et Rössler, *Ber.*, 69, 1936, p. 71.

([5]) Thomas et Sudborough, *J. Chem. Soc.*, 101, 1912, p. 323.

([6]) Fuson, Robinson et Behr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 623.

([1]) *J. Org. Chem.*, 17, 1952, p. 1437.

tout le DPPH et analyse par spectre d'absorption dans l'ultraviolet, dans l'éluat on met en évidence la présence de benzène.

Une analyse chimique faite sur des cristaux non pulvérisés au préalable donne comme proportion de carbone et d'hydrogène : C, 60,54 % ; H, 3,75 %.

Ces chiffres correspondent à une formule

$$(C_6H_5)_2—N—\dot{N}—C_6H_2(NO_2)_3,\ 0{,}9\,C_6H_6.$$

Des analyses faites sur des cristaux finement broyés au préalable indiquent une proportion de benzène un peu inférieure. D'autre part un enregistrement de la variation de poids à la thermobalance montre un départ brusque de 0,84 mol de benzène entre 65 et 115° et une diminution de poids faible et continue jusqu'au point de fusion (136°) et au-delà.

Les monocristaux ayant été préparés depuis un an, on peut penser qu'ils ont perdu depuis leur préparation une petite proportion de benzène. La formule des cristaux préparés suivant *a* serait donc :

$$(C_6H_5)_2—N—\dot{N}—C_6H_2(NO_2)_3,\ C_6H_6,$$

ce qui est confirmé par les mesures aux rayons X.

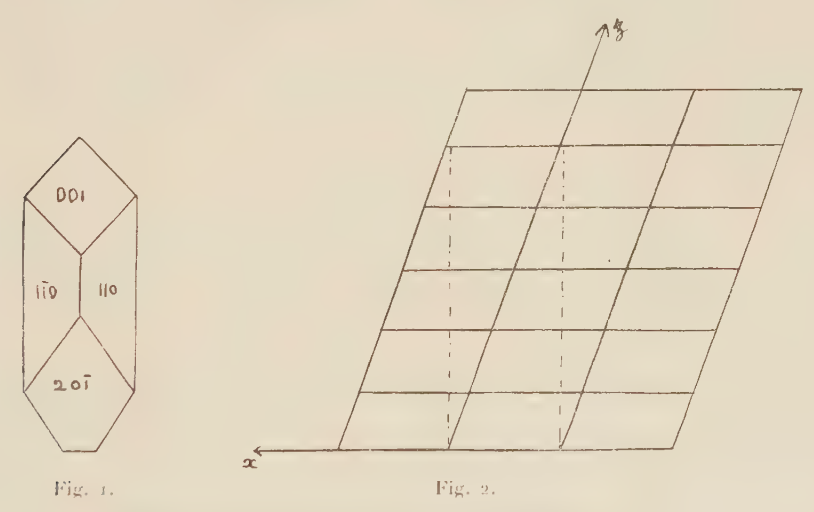


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 3. — Réseau réel projeté sur le plan xOz. Pointillés : maille de la macle.

Les faces cristallines observées sont celles du prisme monoclinique (110), du pinacoïde (001), le pinacoïde $(20\bar{1})$ étant moins commun (*fig.* 1). Les angles mesurés au goniomètre sont :

$$(110)(1\bar{1}0) = 74°50'; \quad (110)(\bar{1}\bar{1}0) = 105°10'; \quad (001)(110) = 101°40';$$
$$(001)(\bar{1}\bar{1}0) = 78°20'; \quad (001)(20\bar{1}) = 122°30'.$$

A partir de ces angles on calcule $\beta = 109°30'$ et le rapport des paramètres $a/b = 1{,}386$.

Des diagrammes de Laue confirment la symétrie monoclinique et l'angle β. Les paramètres du cristal ont été déterminés aux rayons X par des diagrammes de cristal tournant autour de la direction d'allongement et des deux diagonales du losange de base :

$$a = 14{,}76\ \text{Å}, \quad b = 10{,}66\ \text{Å}, \quad c = 7{,}76\ \text{Å}; \quad a : b : c = 1{,}384 : 1 : 0{,}728.$$

La densité mesurée de ce corps est 1,35; la densité calculée avec la formule $2[(C_6H_5)_2—N—\dot{N}—C_6H_2(NO_2)_3, C_6H_6]$ est de 1,36.

On a déterminé le groupe d'espace par des diagrammes de Weissenberg, en faisant des rotations autour des axes Oz et Oy; les extinctions systématiques correspondent à la seule condition : h pair, pour les réflexions $h0l$. Des essais sur la poudre et sur des monocristaux montrent que le cristal est fortement piézoélectrique. Le seul groupe d'espace possible est donc Pa.

Ces cristaux sont très souvent maclés. La macle, par pseudomériédrie réticulaire, correspond à une maille pseudoorthorhombique quintuple, l'inclinaison de la macle est $i = 2°, 47'$; les faces (001) de deux cristaux sont dans un même plan (*fig.* 2).

Les cristaux obtenus par la méthode *b* (sans benzène) sont beaucoup plus petits et l'étude goniométrique n'est pas possible. Les diagrammes de Laue montrent qu'ils appartiennent au système triclinique.

Nous poursuivons l'étude de la structure atomique du DPPH sous ces deux formes cristallines.

GÉOLOGIE. — *Sur les gisements continentaux et les Mammifères du Néogène et du Villafranchien d'Ankara* (Turquie). Note (*) de M. **Fikret Ozansoy**, présentée par M. Charles Jacob.

La région étudiée (40° Lat. Nord, 32-33° Long. Est) est située à une distance de 50-60 km au Nord-Ouest d'Ankara. *Les différents gisements jalonnent une échelle stratigraphique du Miocène supérieur* (*Sarmatien*) *au Pléistocène inférieur* (*Villafranchien*) :

1. Inönü : situé au Sud-Est du village de Sarilar. Horizon : Miocène supérieur (Sarmatien).

Ce gisement est représenté par des couches épaisses de tufs bruns, verts, de pechstein brun, alternant avec des couches beaucoup plus minces d'alluvions à éléments volcaniques; la couche supérieure est formée de tufs gris. Il constitue un véritable cimetière de Mastodontes, avec lesquels ont été retrouvés quelques restes rares d'Hipparion : *Mastodon angustidens* Cuvier; *Mastodon* sp.; *Hipparion* sp.

(*) Séance du 21 février 1955.

2. COBANPINAR (source du Berger) : situé au Sud-Est du village d'Evci. Horizon : Miocène supérieur (Pontien classique).

Ce gisement se compose de marnes rouges qui nous ont fourni : *Choerolophodon pentelicus* Gaud. et Lart.; *Aceratherium persiæ* Macq.; *Rhinoceros pachygnathus* Wagn.; *Hipparion gracile* Christ.; *Hemihipparion matthewi* Abel; *Chalicotherium* sp.; *Microstonyx erymanthius* Roth et Wagn.; *Helladotherium duvernoyi* Gaud.; *Palæoryx* cf. *pallasi* Gaud.; *Tragocerus amaltheus* Roth et Wagn.; *Græcoryx valenciennesi* Gaud.; *Protoryx carolinæ* Maj.; *Oioceros* cf. *rothi* Wagn.; *Gazella gaudryi* Schlos.; *G. deperdita* Gerv.; *Ictitherium hipparionum* Gaud.; *Crocuta eximia* Roth et Wagn.; *Hystrix primigenius* Gaud.

3. KAVAKDERE (ruisseau des Peupliers) : situé au Nord-Ouest du village de Sarilar. Horizon : Pliocène inférieur, niveau 1.

Le gisement de Mammifères est une marne jaune-brun située entre deux séries d'alluvions épaisses; il contient : *Mastodon* sp.; *Diceratherium* n. sp.; *Hipparion* cf. *plocodus* Sevfe; *Helladotherium* sp.; *Camelopardalis* sp.; *Microstonyx* cf. *erymanthius* Roth et Wagn.; *Protoryx* cf. *carolinæ* Maj.; *Tragocerus* sp.; Antilope gen. indet.; *Gazella* cf. *brevicornis* Wagn. *Crocuta* sp.; *Hipparion gracile* Christ. n'existe plus ici, non plus que *Rh. pachygnathus*, *A. persiæ*, *Gazella gaudryi*, *G. deperdita*, ce qui indique la réduction de la faune du Pontien classique; les Hipparions et les Tragocerus sont représentés par des individus à caractères constants.

4. MONTS SINAP : situés au Nord du village de Yassiôren, Est de Soucak, Sud-Sud-Ouest d'Örencik, série que je propose de désigner sous le nom de « Série du Sinap » et qui comprend :

1° *Sinap inférieur* : Horizon : Pliocène inférieur, niveau 2.

Ce niveau est formé d'une série de marnes rouge-brun épaisses. Il ne contient comme Mammifères que quelques rares Cavicornes, accompagnés de Testudinidés. Une série de conglomérats le sépare du Sinap supérieur. Le Sinap inférieur représente le temps indispensable pour la migration et l'évolution de la faune nouvelle en Turquie.

2° *Sinap supérieur* : Il comprend quatre couches de bas en haut :

Couche a. — Marne calcaire blanche fossilifère avec : *Choerolophodon* n. sp.; *Rhinoceros* sp.; *Hipparion* n. sp.; *Suinæ* n. gen., n. sp.; *Helicotragus* n. sp.; Antilope gen. ind.; *Orycteropus* n. sp.

Couche b. — Série de grès marneux brun-beige, qui contient : *Choerolophodon* n. sp.; *Rhinoceros* sp.; *Hipparion* n. sp.; *Dicoriphochoerus* n. sp.; *Samotherium* n. sp.; *Palæotragus* n. sp.; *Helicotragus* n. sp.; *Palæoreas* n. sp.; Antilopes gen. ind.; *Ictitherium* n. sp.; Carnivores gen. ind. A cette faune se trouve associé un Dryopithecinæ beaucoup plus grand que tous les Anthropomorphes fossiles d'Europe et d'Asie, à l'exception d'*Indopithecus giganteus* (syn. *Sivapithecus giganteus*); sa symphyse est moins

fuyante et possède un rudiment de tubercule mentonnier; M_3 est plus petite que M_2, etc. Il représente un genre nouveau, qui sera décrit prochainement.

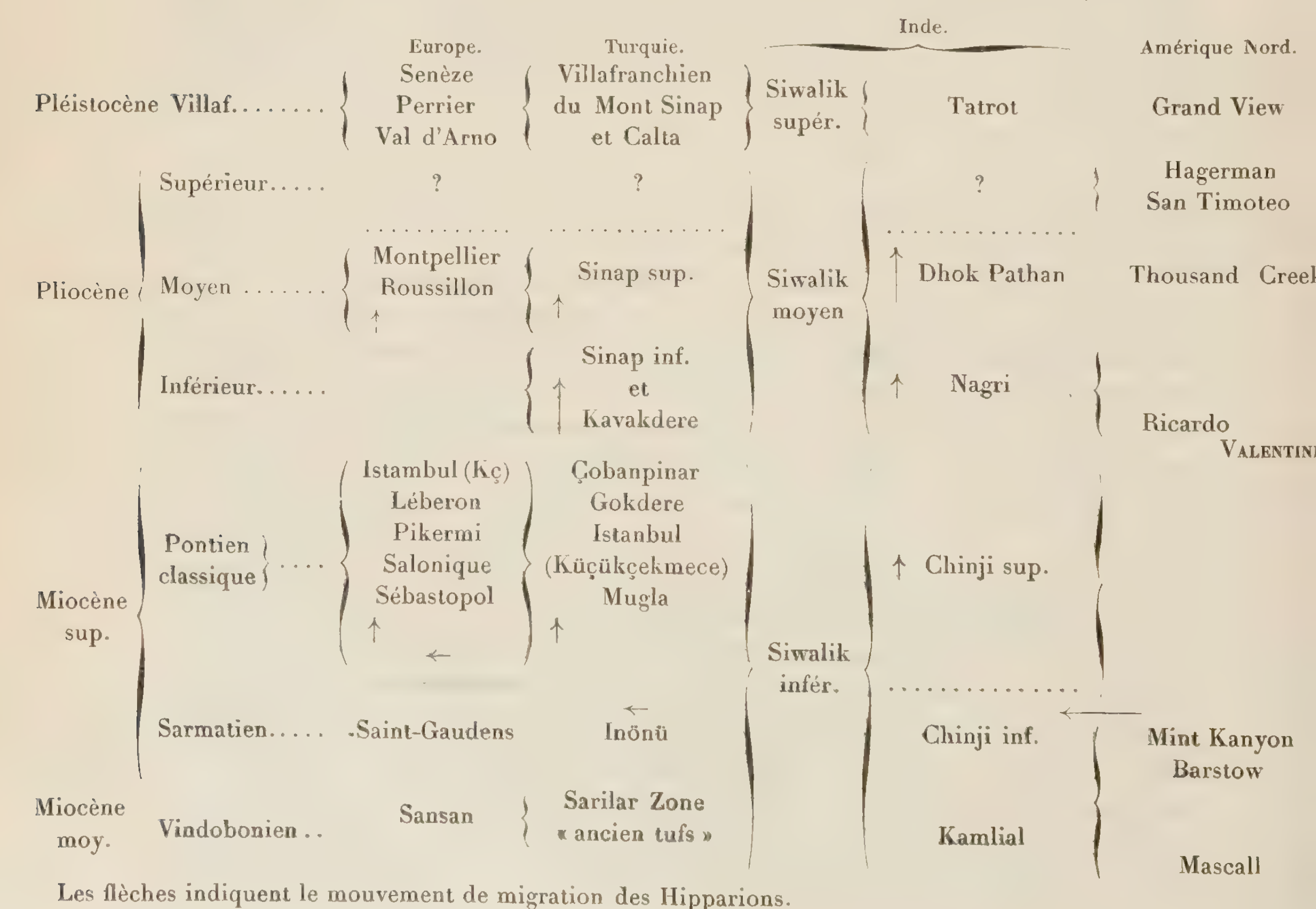
Couche c. — Horizon de marne feuilletée sans fossile.

Couche d. — Marne compacte, qui contient : *Choerolophodon* n. sp.; *Rhinoceros* sp.; *Hipparion* n. sp.; *Suinæ* n. gen. n. sp.; *Palæotragus* n. sp.; *Palæoreas* n. sp.; *Gazella* n. sp.; *Ictitherium* n. sp.; *Crocuta* n. sp.; *Machairodus* n. sp.

5. Villafranchien des Monts Sinap (couches *e*, *f* et *g*) : Horizon : Pléistocène inférieur (Villafranchien).

Il repose sur une surface d'érosion du Sinap supérieur. et comprend un conglomérat épais *e*, surmonté d'une série marneuse brun clair *f*, contenant *Equus* sp., Cavicornes, Cervicornes, *Crocuta* n. sp.; *Machairodus* n. sp.; *Meganthercon* sp., puis d'un nouveau conglomérat *g*, de même époque que celui trouvé en même temps près du village de Calta, renfermant presque la même faune.

La succession des gisements de la région d'Ankara équivaut chronologiquement à la série des Siwaliks dans l'Inde (tableau ci-dessous).



		Europe.	Turquie.	Inde.		Amérique Nord.
Pléistocène	Villaf.	Senèze Perrier Val d'Arno	Villafranchien du Mont Sinap et Calta	Siwalik supér.	Tatrot	Grand View
Pliocène	Supérieur	?	?	Siwalik moyen	?	Hagerman San Timoteo
	Moyen	Montpellier Roussillon ↑	Sinap sup. ↑		↑ Dhok Pathan	Thousand Cree
	Inférieur		Sinap inf. et Kavakdere ↑		↑ Nagri	Ricardo Valentin
Miocène sup.	Pontien classique	Istambul (Kç) Léberon Pikermi Salonique Sébastopol ↑ ←	Çobanpinar Gokdere Istanbul (Küçükçekmece) Mugla ↑	Siwalik infér.	↑ Chinji sup.	
	Sarmatien	Saint-Gaudens	← Inönü		Chinji inf.	← Mint Kanyon Barstow
Miocène moy.	Vindobonien	Sansan	Sarilar Zone « ancien tufs »		Kamlial	Mascall

Les flèches indiquent le mouvement de migration des Hipparions.

PALÉONTOLOGIE. — *Les Dipneustes du Dévonien supérieur du Groenland.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Lehman**, présentée par M. Charles Jacob.

Au cours d'expéditions géologiques répétées au Groenland oriental (environs du fjord François-Joseph), le Service géologique du Groenland a collecté un important matériel de Poissons fossiles et de Stégocéphales (*Ichthyostegalia*). MM. Lauge Koch et Stensiö m'ont confié l'étude des Dipneustes récoltés au cours de ces expéditions dans le Dévonien supérieur, étude qui fera l'objet d'une prochaine publication dans les *Meddelelser om Grönland*. Les Dipneustes de l'Old Red Supérieur du Groenland comprennent trois genres nouveaux que j'ai appelés *Sœderberghia*, *Jarvikia* et *Œrvigia* en l'honneur de savants scandinaves.

Œrvigia, dont le toit crânien a 8 cm de long, rappelle *Fleurantia* mais a une joue plus large que celle de ce genre; *Œrvigia*, de plus, présente deux postrostraux tandis qu'il n'y en a qu'un chez *Fleurantia*. *Œrvigia* apparaît comme un Dipneuste assez classique avec toit crânien à pariétal central, parasphénoïde à plaque antérieure losangique et ptérygoïdes (appartenant vraisemblablement à ce genre) portant au moins cinq rangées de côtes crénelées.

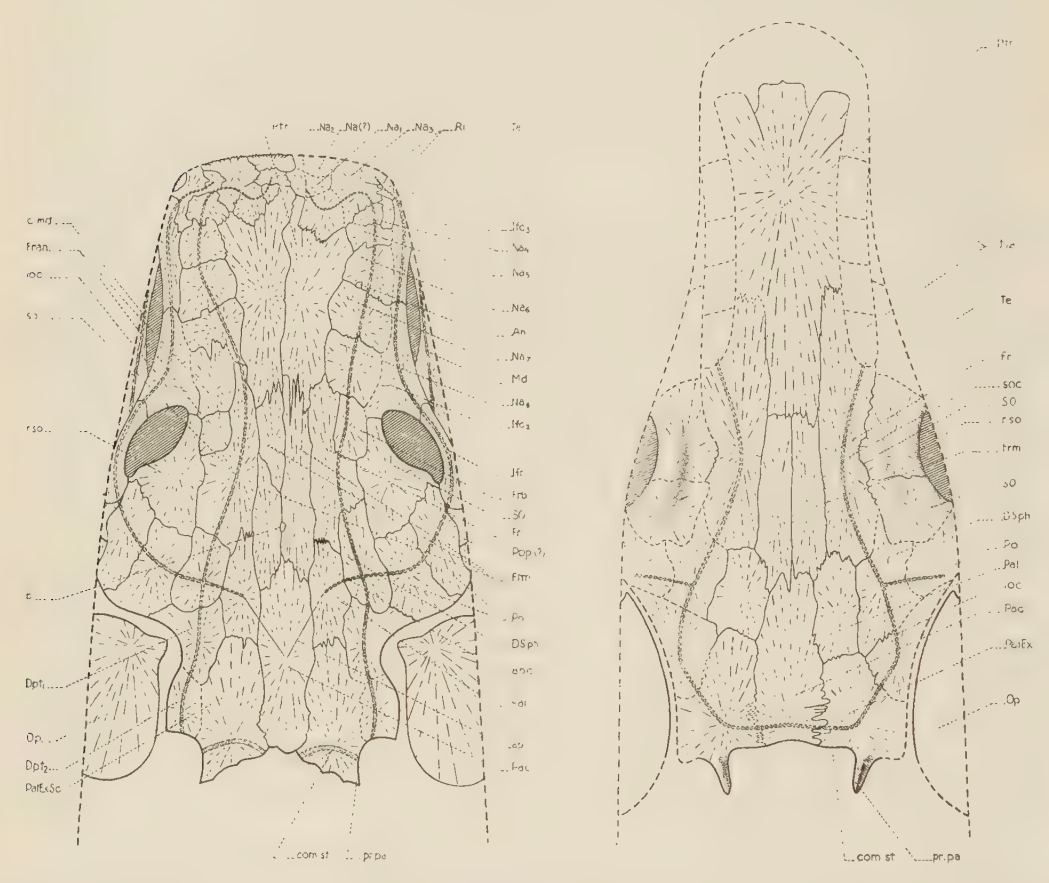
Jarvikia (figure de droite) a un toit crânien dont la longueur atteint environ 17 cm. Son museau est allongé avec un postrostral antérieur trilobé à l'avant comme chez *Fleurantia*; le pariétal central est étiré antéro-postérieurement, les pariétaux latéraux portant chacun une apophyse postérieure; les ptérygoïdes sont très longs; l'endocrâne était encore en partie ossifié au moins dans la région occipitale; mais les os dermiques sont déjà beaucoup plus minces que chez les Dipneustes du Dévonien moyen.

Sœderberghia (figure de gauche) est un Dipneuste beaucoup plus aberrant. Ce genre est connu d'après des pièces fragmentaires et d'après deux toits crâniens complets très bien conservés auxquels j'associe avec une très grande probabilité un parasphénoïde et deux ptérygoïdes et avec plus de doute une mandibule. La tête mesure 30 cm de longueur mais est plate (4 cm de hauteur à l'arrière de l'œil sans compter la mandibule); elle présente un rostre allongé mais tronqué à l'avant comme chez *Dipterus*; ce rostre est concave vers le haut comme celui de *Rhynchodipterus*; les yeux devaient s'ouvrir sur la face dorsale du crâne; cette position des yeux donne à la tête une apparence stégocéphalienne; il s'agit pourtant incontestablement d'un Dipneuste : le toit crânien dermique montre une plaque pariétale centrale allongée; des apophyses postérieures sont pré-

---

(*) Séance du 21 février 1955.

sentes à l'arrière des pariétaux latéraux; les os dermiques forment une série osseuse le long des canaux supraorbitaires; une mosaïque d'os est visible à l'extrémité du rostre, comme chez *Dipnorhynchus*. Le très grand nombre des os qui forment le toit crânien prouve aussi que *Sœderberghia*



Jarvikia (à droite); *Sœderberghia* (à gauche). *An*, os anamestique; *Dpt*, Dpt_1, Dpt_2, dermoptérotiques; *DSph*, dermosphénotique; *Fran*, *Frb*, *Frl*, *Frm*, frontaux; Ifc_1, Ifc_2, Ifc_3, infraorbitaires; *Md*, mandibule; Na_1, ..., Na_8, *Na*, nasaux; *Op*, opercule; *Pac*, pariétal central; *Pal*, pariétal latéral; *Pal Ex Sc*, *Pal Ex*, pariétoextrascapulaire; *Po*, postorbitaire; *Pop* (?), préopercule (?); *Ptr*, postrostral; *Rl*, rostral latéral; *So*, supraorbital; *Te*, tectal; *ap*, pitline antérieure du pariétal; *c. md*, canal mandibulaire; *com. st*, commissure supratemporale; *ioc*, canal infraorbitaire; *pi*, place de l'épiphyse; *pr*, *pa*, processus postérieur du pariétal; *r. so*, renflement susorbitaire; *soc*, canal supraorbitaire.

est un Dipneuste tout comme divers détails tels que : 1° l'existence d'indentations du bord antérieur des os nasaux connues chez d'autres Dipneustes (*Scaumenacia*); 2° la courbure antérieure des canaux supraorbitaires, présente aussi chez *Dipterus*, *Dipnorhynchus*, *Neoceratodus*. Il est impossible de savoir si le canal pinéal s'ouvrait à l'extérieur. Les ptérygoïdes et le parasphénoïde sont très allongés (voir *fig.* 37 dans

Jarvik, 1954) (¹); ces ptérygoïdes ne portaient pas de plaques dentaires avec côtes à fortes dents, mais seulement des petites dents peu développées et très nombreuses; *Sœderberghia* dont la denture ne comprend que des petites dents devait avoir un régime alimentaire spécial, ne pouvant pas broyer les proies. *Sœderberghia* est donc bien un Dipneuste mais ressemble par la forme de sa tête à un Stégocéphale (convergence); il est possible qu'on puisse rendre compte de cette convergence de forme par la vie amphibie que devait mener *Sœderberghia* dans les lagunes de l'Old Red. *Sœderberghia* apparaît comme trop spécialisé pour avoir pu donner naissance à une descendance importante; il semble que ce genre représente une impasse évolutive.

PALÉONTOLOGIE. — *Remarques sur les* Branchiosaurus *de la région d'Autun.* Note de M. **Daniel Heyler**, présentée par M. Charles Jacob.

Depuis les travaux de Gaudry et de Credner, puis de Thévenin (¹) — celui-ci sur les Branchiosaures de France avec des conclusions analogues à celles de Credner sur les spécimens allemands — des auteurs anglais et américains ont repris le problème des *Branchiosaurus*. Bulman et Whittard (²) ont contesté l'exactitude de la description de la vertèbre par Credner; or, c'est sur la structure de la vertèbre que repose la définition de l'ordre des Phyllospondyles. Romer (³), allant beaucoup plus loin, avait supprimé l'ordre des Phyllospondyles dont il faisait les larves des gros Rachitomes. Il émet l'hypothèse que *Branchiosaurus petrolei* est la larve de l'*Actinodon*.

J'ai repris l'étude des Branchiosaures français, avec la chance de disposer d'échantillons beaucoup plus nombreux et en meilleur état — après une préparation appropriée — que les échantillons de France dont disposaient Bulman et Whittard et Romer. Ceci m'a permis : 1° de refaire une description plus complète du squelette et d'en déduire l'existence de *Branchiosaurus amblystomus* en France; 2° de retrouver une structure de la vertèbre comparable à celle décrite par Credner et Thévenin.

1. Tous les os du crâne décrits par Credner chez *Branchiosaurus amblystomus* ont été retrouvés dans les échantillons français, et même avec une forme très semblable chez un individu parfaitement conservé : os circum-orbitaux, supra-temporal et post-pariétal, lacrymal avec canal lacrymal bien conservé. Ceci m'a conduit à une première conclusion :

(¹) *Kungl. Svenska Vetenskapsakad, Handl.*, 4ᵉ série, 5, n° 1, p, 71.

(¹) *Ann. Pal.*, 1, 1906, p. 147; *Ann. Pal.*, 5, 1910, p. 7.
(²) *Proc. Soc. Zool. of London*, 1, 1926, p. 533 à 579.
(³) *Amer. J. Sc.*, 237, 1939, p. 748 à 761.

le *Branchiosaurus amblystomus* existe dans la région d'Autun, peut-être d'ailleurs à côté d'autres espèces, car certains Branchiosaures montrent une disposition et une forme fort différentes. Enfin, ce spécimen montre des traces d'ornementation.

D'autre part, sur 60 échantillons, trois seulement n'ont pas de branchies; le plus grand spécimen a 61 mm et montre des branchies certaines. Bulman et Whittard ne signalent d'anneau sclérotique ni chez *Branchiosaurus petrolei* ni chez *Branchiosaurus amblystomus*; or, j'ai pu l'observer sur beaucoup d'échantillons (dont l'un n'a que 33 mm) en même temps que les branchies; ainsi l'anneau sclérotique n'apparaît pas au moment de la disparition des branchies, comme l'avait pensé Thévenin. Il semble donc que la « métamorphose » — s'il y en a une — se fasse chez les animaux ayant dépassé 60 mm.

Le squelette viscéral n'avait jamais été observé : j'ai pu identifier un étrier.

La ceinture scapulaire, qui n'avait jamais été complète, comprend ici une paire de *cleithra*, une paire de clavicules, et une paire de *scapula* (ou scapulo-coracoïdes).

Les membres étaient bien connus; seule la formule phalangique des pattes antérieures : 2-2-3-3, bien visibles sur trois spécimens, diffère de celle trouvée par Bulman et Whittard : 2-2-3-2.

Même sur l'échantillon remarquablement conservé, aucun canal sensoriel n'a pu être identifié.

Notons qu'un échantillon montre une fusion du tabulaire et du supra-temporal. Cela confirme les observations de Bystrow et montre qu'il est dangereux de définir une espèce et surtout un genre sur l'existence ou la non-existence d'un os.

2. *La vertèbre.* — Sur de nombreux échantillons, on retrouve l'arc neural, formé de deux moitiés symétriques soudées plus ou moins fortement, et décrit par tous les auteurs, avec diverses formes de l'épine neurale. Mais un échantillon montre une pièce inférieure, en forme de demi-cylindre, qui devait entourer la partie inférieure de la notochorde.

Ainsi, on retrouve ici une structure vertébrale de type phyllospondyle, proche de ce qu'ont décrit Credner et Thévenin. Mais, à la différence de ce qu'ont trouvé ces deux auteurs, il n'y a ici qu'une pièce inférieure, et non deux pièces symétriques soudées. De plus, il n'y a pas d'apophyse transverse sur la pièce inférieure; les côtes ne s'articulent donc que sur l'apophyse transverse de l'arc neural.

Aussi l'interprétation de la pièce inférieure est-elle difficile : ce peut être un pleurocentre avec disparition de l'intercentre, ou une pièce résultant de la fusion de l'intercentre et du pleurocentre.

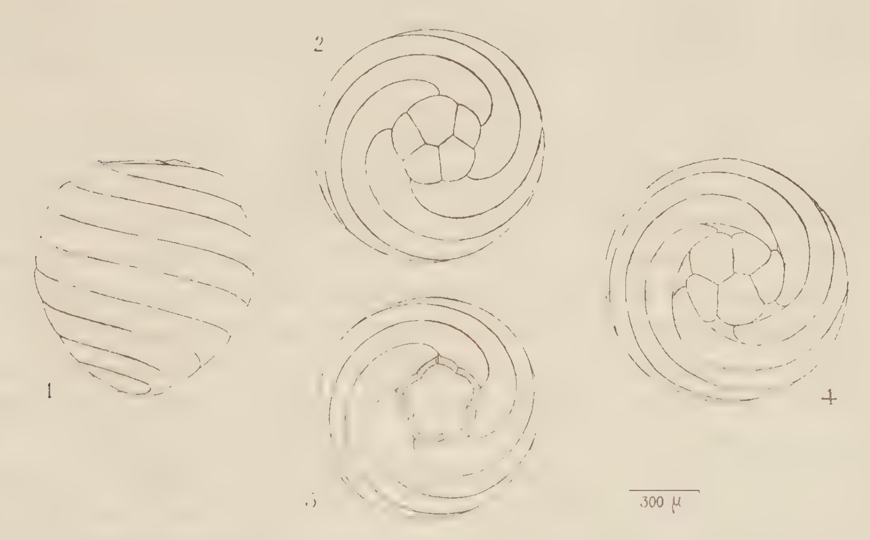
La vertèbre est ici trop spécialisée et déjà trop ossifiée pour qu'on puisse interpréter cet animal comme une larve. D'ailleurs, l'ossification est souvent assez poussée chez les Branchiosaures que j'ai étudiés, et parfois même, chez des spécimens n'atteignant pas 30 mm. Sur plusieurs, les extrémités sont bien ossifiées. Seuls manquent toujours les métacarpiens et métatarsiens. Il semble que ce soit un argument de plus pour ne pas faire des Phyllospondyles des larves de Labyrinthodontes.

En conclusion, étant donné les grandes différences observées dans la forme et la disposition des os (surtout du crâne et de la ceinture scapulaire), il est très vraisemblable que tous les petits animaux à allure de Branchiosaures, trouvés dans les schistes d'Autun, ne sont ni du même genre ni du même ordre. Il peut y exister à la fois des Branchiosaures vrais et des larves des gros Labyrinthodontes. Mais, au moins provisoirement, l'ordre des Phyllospondyles doit être conservé.

PALÉOBOTANIQUE. — *Les* Raskyelloideæ, *sous-famille fossile des* Characeæ. Note (*) de Mme **Nicole Grambast** et M. **Louis Grambast**, présentée par M. Roger Heim.

Les Charophytes fossiles du genre *Raskyella* sont caractérisées par une fructification pourvue d'un opercule caduc. Les cinq pièces apicales qui le constituent sont issues de véritables cellules indépendantes. Une telle structure isole le genre *Raskyella* pour lequel, à l'intérieur de la famille des Characeæ, est proposée une sous-famille nouvelle : les *Raskyelloideæ*.

Nous avons pu récolter dans les couches lacustres du Bartonien inférieur du Bassin de Paris, des fructifications de Charophytes d'un type nouveau que nous avons décrites sous le nom de *Raskyella peckii* ([1]). Ces gyrogonites sont caractérisées par la présence à leur sommet de cinq éléments spéciaux jointifs (*fig.* 2), constituant un opercule très caduc qui tombait au moment de la germination. En effet dans le plus grand nombre des échantillons que l'on peut récolter ces pièces apicales manquent et lorsque le sédiment est fin la cavité du fossile s'en trouve remplie. L'ouverture que l'on observe après la chute des éléments apicaux présente une forme régulière, en rosace, très caractéristique (*fig.* 3).



Raskyella peckii L. et N. Gramb. Fig. 1. — Gyrogonite en vue latérale.
Fig. 2. — Vue apicale, sommet entier.
Fig. 3. — Vue apicale après chute de l'opercule.
Fig. 4. — Vue apicale d'un échantillon montrant les relations entre les pièces operculaires et les cellules spiralées.

(*) Séance du 21 février 1955.

([1]) *Rev. Gén. Bot.*, 61, 1954, p. 669.

L'étude d'un matériel très abondant et bien conservé nous a permis de pousser plus loin l'interprétation de ces particularités. En effet si les pièces apicales paraissent tout à fait indépendantes des cellules spiralées, des relations peuvent cependant être mises en évidence. Normalement celles-ci sont masquées parce que chacune des pièces n'est plus en contact avec la cellule spirale qui lui correspond, mais vient alterner avec les deux suivantes. Pourtant on peut quelquefois observer des gyrogonites montrant le contact, sur une faible surface, de la partie terminale d'une ou plusieurs des cellules spiralées avec des pièces apicales qui paraissent alors les prolonger. Plus souvent le contact n'est pas direct, mais une courte zone déprimée intermédiaire, limitée par les parois des cellules voisines et fréquemment comblée par un dépôt de calcaire, sépare ces deux éléments (*fig.* 4). Une telle disposition peut paraître assez proche de celle que présentent les éléments spiralés chez les *Tectochara* et les *Brachychara* à leur extrémité. Chez ceux-ci en effet les cellules corticantes montrent une zone rétrécie ou déprimée avant le renflement terminal. Par analogie, on pourrait donc penser que les pièces apicales des *Raskyella*, correspondant aux nodules terminaux des *Tectochara* et *Brachychara*, ont été séparées, sans qu'il y ait eu de division cellulaire, par simple étirement de la partie subterminale au cours de la spiralisation et donc à un stade tardif.

Il n'en est toutefois pas ainsi. En effet de très rares gyrogonites, fossilisées dans un état de développement incomplet, montrent des pièces apicales largement en contact avec l'extrémité des cellules spiralées. Dans ces cas où la continuité entre ces éléments paraît très grande au premier abord, une suture nette isole pourtant toujours la pièce apicale. Un cloisonnement véritable intervient donc, indépendamment de la spiralisation, à un stade sans doute précoce. Ainsi les pièces operculaires correspondent à des cellules spéciales, isolées tôt des cellules corticantes et ontogénétiquement comparables à des cellules coronulaires. Pourtant si l'origine semble la même la destinée des pièces est très différente de celle d'éléments coronulaires normaux puisque, restant en contact avec l'oosphère, elles constituent, au sommet de l'oogone, un opercule tombant au moment de la germination.

Chez les *Characeæ Aclistocharoideæ* également, Mädler (1952) l'a montré [2], la zone apicale de la gyrogonite se détachait lors de la germination, mais là simplement par rupture de la partie subterminale des cellules spiralées au niveau d'une ligne de moindre résistance. La constitution d'un opercule formé par des cellules véritablement indépendantes, semble donc bien être un caractère tout à fait spécial de *Raskyella*.

De ce fait si parmi les Charophytes ce genre vient de toute évidence se

---

[2] *Geol. Jahrb.*, 67, 1952, p. 1-46.

ranger dans la famille des *Characeæ*, il s'éloigne de toutes les formes aujourd'hui connues de cette famille dont il diffère autant ou plus que celles-ci ne diffèrent entre elles. Il est donc légitime de considérer *Raskyella* comme le représentant d'une sous-famille indépendante, les *Raskyelloideæ* nov. subfam. L. et N. Grambast.

Diagnose : *Characeæ* dont la gyrogonite présente cinq pièces apicales jointives, indépendantes entre elles et indépendantes des cellules spiralées, constituant un opercule caduc.

Genre type : *Raskyella* L. et N. Grambast 1954 (¹).

Cette sous-famille compte un seul genre et deux espèces actuellement connues : *Raskyella peckii*, du Bartonien inférieur du Bassin de Paris et *R. vadaszii* (Rasky) nob. de l'Éocène moyen de Hongrie. En rejetant les *Kosmogyreæ* de Stache (1889), groupe qui tel qu'il a été défini paraît tout à fait artificiel, les *Characeæ* renferment donc quatre sous-familles : deux d'entre elles, les *Charoideæ* Leonhardi 1863 et les *Nitelloideæ* Leonhardi 1863, représentées par des formes vivantes et fossiles, les autres, les *Aclistocharoideæ* Mädler 1952 et *Raskyelloideæ* nov., connues à l'état fossile seulement.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la nature chimique de la leucosine, polysaccharide de réserve caractéristique des* Chrysophycées, *extraite d'*Hydrurus fœtidus. Note de M. **Marcel Quillet**, présentée par M. Raoul Combes.

La leucosine extraite d'*Hydrurus fœtidus* est un glucosane incolorable par l'iode et que les propriétés physiques et chimiques rapprochent étroitement de la laminarine des *Phéophycées*. On propose de l'appeler non plus leucosine mais *chrysolaminarine*.

On trouve très généralement dans le cytoplasme des *Chrysophycées*, vaste groupe d'algues planctoniques des eaux douces et marines, des inclusions arrondies, très réfringentes que les phycologues désignent sous le nom de leucosine.

Cette substance se distingue aisément sous le microscope des gouttelettes huileuses qui l'accompagnent, restant incolore sous l'action des colorants habituels des lipides. On la considère d'ordinaire comme un polysaccharide de réserve, car elle s'accumule ou disparaît dans les cultures de laboratoire suivant la richesse en sucre du milieu. On sait qu'il ne s'agit pas d'amidon ou d'une substance voisine, car elle ne se colore pas par l'iode, mais l'on n'a guère que des indications cytologiques assez conjecturales (¹) sur sa composition chimique exacte qui permettrait cependant sans doute des rapprochements systématiques précieux.

(¹) H. A. v. Stosch, *Naturwissenschaften*, 38, 1951, p. 192.

Dans l'espoir d'élucider cette question, nous nous sommes adressé à *Hydrurus fœtidus* dont nous avions repéré un gisement abondant dans un torrent glacé du massif du mont Pourri, dans les Alpes.

Pendant plusieurs étés, les Algues ont été récoltées en fin de juillet. Elles étaient rapidement débarrassées de leurs épibiotes, énergiquement essorées par centrifugation dans un linge et fixées sur place dans un volume d'alcool à 80° bouillant.

Les filaments ne contiennent guère que 2 à 3 % de matière sèche : celle-ci ne donnait que 2 % de cendre, mais elle était constituée pour 9/10e environ de gelée enrobante et pour 1/10e seulement d'algues proprement dites. C'était donc une quantité très faible de leucosine que l'on pouvait espérer obtenir, même en partant de plusieurs kilogrammes de matériel frais. La gelée, dont la composition chimique très intéressante fera l'objet d'une prochaine Communication mais dont la proportion était si forte, était évidemment une difficulté très sérieuse.

L'extraction fut cependant réussie en épuisant directement par l'alcool faible 70-80° bouillant les thalles finement broyés dans un appareil « Turmix » et à peine durcis par l'alcool de fixation. On évitait ainsi d'une part d'entraîner trop de matière étrangère et d'autre part d'imperméabiliser les membranes imprégnées de gelée par un dégraissage à l'éther de pétrole, au benzène et à l'alcool absolu comme il se pratique d'ordinaire.

Les impuretés étaient ensuite progressivement éliminées par une série d'évaporations à sec, sous vide, suivies d'extractions fractionnées dans l'eau ou l'alcool. Après concentration, la liqueur aqueuse purifiée, fortement alcoolisée laissait déposer une poudre blanche très ténue, très peu hygroscopique, qui est la leucosine pratiquement pure. Malgré de grosses pertes inévitables on en a obtenu environ 200 mg en plusieurs fois, en traitant plusieurs kilogrammes d'algues.

L'analyse chimique, possible dès lors, la caractérise comme une laminarine typique, très proche de celle des *Phéophycées*.

Comme la laminarine ou l'amidon, elle donne uniquement du glucose au terme d'une hydrolyse acide relativement lente. Dans l'eau additionnée de 4 % de SO_4H_2 il faut une heure et demie au bain-marie bouillant; l'hydrolysat a un pouvoir rotatoire spécifique voisin de + 52°; il donne facilement et exclusivement la glucosazone typique; il ne révèle que la tache du glucose par chromatographie sur papier.

Cependant à la différence de l'amidon et comme la laminarine, la leucosine elle-même n'a qu'un pouvoir rotatoire spécifique faible et négatif. Une solution contenant environ 0,70 g % de substance donnait au polarimètre une rotation de — 0°,20, au tube à 5 dm, ce qui correspond à $[\alpha]_D = -6°$. (Laminarine $[\alpha]_D = -12°$, amidon $[\alpha]_D = +220°$.)

A la différence de l'amidon et comme la laminarine, la solution de leucosine ne donne aucune coloration avec le réactif de Lugol.

A la différence de l'amidon et comme la laminarine (2) la leucosine résiste totalement à l'action du suc pancréatique; elle s'hydrolyse lentement mais nettement par l'autolysat septique de levure de boulangerie ou par une dilution d' « invertase concentrate » (Honeywill et Stein); elle s'hydrolyse facilement par la poudre fermentaire d'*Aspergillus niger* et avec une étonnante rapidité en quelques heures par le suc d'escargot.

La parenté très proche de la leucosine avec la laminarine des Phéophycées ne peut faire de doute.

La méthylation qui nous montrerait si les restes de glucose sont bien liés par leur carbone 1 et 3 n'a pu être effectuée, mais les particularités de l'hydrolyse militent bien dans ce sens. La faiblesse du pouvoir rotatoire conduit à penser aussi que le glucose présent y est sous la forme β.

L'analyse chromatographique d'un hydrolysat arrêté en cours de route permet de se faire une idée de la grosseur moléculaire. On y observe en effet six taches nettement séparées, régulièrement disposées entre le spot initial et le glucose final. Il y a en outre une courte traînée due à la confusion de quelques taches rapprochées au départ comme dans l'hydrolysat témoin de laminarine. On peut donc dire que la leucosine est constituée par au moins 8 restes de glucose et certainement un peu plus. La laminarine en contient 16.

Pringsheim (3) a récemment critiqué à juste titre le terme de « leucosine » qui ne signifie pas grand'chose et a été attribué à des substances très disparates; il nous semble qu'il y aurait avantage à le remplacer maintenant par le terme de *chrysolaminarine* qui rappellerait à la fois sa nature chimique et son extension biologique.

BOTANIQUE. — *Sur le point végétatif du* Soja hispida *Moench.*

Note de M. **Justin Grandet**, présentée par M. Roger Heim.

Le point végétatif de *Soja hispida* est de taille assez grosse et de structure déjà très différenciée dès la germination. Il permet une analyse du fonctionnement de l'anneau initial et présente trois formes successives au cours de l'ontogénie de la plante.

Les points végétatifs du Soja méritent une étude particulière en raison des nombreux travaux analysant le photopériodisme de cette espèce. C'est la variété Rouest 250 qui a été utilisée ici.

On sait, qu'annuel, à tige dressée et ramifiée de 0,70 m environ, le

(2) P. Ricard, *Les constituants glucidiques des Algues brunes*, Paris, 1932, p. 162.

(3) E. G. Pringsheim, *Quat. J. micr. Sci.*, 93, 1952, p. 71.

Soja a ses feuilles primordiales simples et opposées; les autres, trifoliées, portées par de longs pétioles sont alternes. Toutes les feuilles, stipulées, sont disposées suivant deux orthostiques. Les fleurs, petites, en grappes axillaires ou terminales, sont portées par la tige principale et les rameaux secondaires.

Dans la graine elliptique, de 5 à 8 mm, l'embryon courbe (8 mm de long) comporte déjà les deux feuilles primordiales opposées, pliées, de 2 mm environ. En coupe longitudinale l'apex de l'embryon a la forme d'un dôme convexe de 150 μ de haut et 140 μ de large et il est bien dégagé des feuilles primordiales. Il a une structure très nette : deux assises tunicales, un corpus individualisé, d'une vingtaine de cellules, un méristème médullaire ayant produit quatre ou cinq files de cellules bourrées de réserves. Cet apex, déjà réalisé dans la graine immature, a eu son activité suspendue lors de la déshydratation de la graine. Cette activité reprend à la germination sous une forme nouvelle, puisque rythme de production des feuilles et formes foliaires sont changés.

L'initiation est rapide : au moment de l'étalement des feuilles primordiales (A_1, B_1) le primordium A_4 est déjà en construction. Il est situé relativement bas sur le côté d'un gros point végétatif en dôme saillant. On y distingue deux assises tunicales, un corpus important et un méristème médullaire qui commence à 70 μ de l'apex et s'élargit progressivement au-dessous de ce point.

Cette description topographique doit être complétée par l'étude des dimensions des nucléoles qui traduit la teneur en acide ribonucléique, des formes et des dimensions vacuolaires, de l'amidon qui peut être présent dans les cellules, par l'étude enfin de la répartition des mitoses.

Par exemple la mesure des nucléoles indique des volumes relatifs moyens de 1 dans la région apicale axiale, de 4,8 dans le jeune primordium, de 1,8 dans le territoire diamétralement opposé au primordium. Par ces divers caractères est mise en évidence une zonation toute différente de la division en tunica et corpus. Tandis que la zone apicale axiale, située au-dessus du méristème médullaire, est pratiquement inactive et constitue le méristème d'attente, l'unité de l'anneau initial défini par Plantefol se révèle soit sur les coupes longitudinales d'orientation diverse, soit sur les coupes transversales.

Trois processus se répètent alternativement à chaque plastochrone :

1. Après que l'aire du point végétatif ait été réduite à son minimum par l'individualisation d'un primordium, elle augmente de nouveau au point opposé, où se formera le prochain initium.

2. L'anneau initial se reconstitue au-dessus de l'aisselle du primordium.

3. A partir du primordium, l'état méristématique gagne les régions

latérales où se fait, postérieurement à celle de la feuille, l'initiation des stipules.

Les deux premiers processus font basculer alternativement l'axe du point végétatif.

Le point végétatif initiateur de feuilles alternes subit des modifications morphologiques au cours du développement. Il est d'abord en dôme. La forme « en plateau » traduit le fait que sur un point végétatif plus large, le nouvel initium se forme plus près du sommet. Vers la fin de la croissance, aux feuilles normales succèdent des feuilles réduites. Le développement du méristème d'attente rend le point végétatif convexe, lorsqu'il s'oriente vers la formation de l'inflorescence terminale.

MYCOLOGIE. — *Culture de la phase gamétophytique d'*Allomyces javanicus *en milieu synthétique liquide*. Note de M. **Gilbert Turian**, présentée par M. Roger Heim.

La phase gamétophytique, haploïde, du cycle évolutif d'*Allomyces javanicus* Kniep a pu être isolée à l'état pur et cultivée de façon durable sur un milieu synthétique liquide additionné d'une substance anticopulante, l'acide borique au 1/10 000e.

Nous avons récemment mis en évidence (1) les propriétés anticopulantes de l'acide borique chez *Allomyces javanicus* Kniep et avons signalé que l'addition de 1/15 000e de cet acide à un milieu nutritif gélosé permet de rompre l'alternance des générations. Cet artifice assure ainsi le facile maintien de la moisissure dans sa phase gamétophytique pure.

Ces données nouvelles viennent de nous permettre de réussir la culture durable de la phase gamétophytique, haploïde [Kniep (2), Sörgel (3), Emerson (4)] d'*Allomyces javanicus* sur le milieu synthétique liquide récemment proposé et utilisé avec succès par Ingraham et Emerson (5) pour la culture de la phase sporophytique, diploïde, de la moisissure.

Voici comment nous avons procédé :

L'inoculum de départ était issu d'une culture gamétophytique pure maintenue sur le milieu habituel amidon-extrait de levure (6) boriqué au 1/15 000e et gélosé. Un petit fragment de cette culture a été déposé dans chacun des 12 erlenmeyers d'une première série dite de triage composée de 4 flacons contenant 20 cm³ de milieu d'Ingraham et Emerson, 4 flacons

(1) G. Turian, *Experientia*, X/12, 1954, p. 498.

(2) *Ber. deutsch. bot. Ges.*, 47, 1929, p. 199.

(3) *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, N. F. Fachgr. 6, Biol. 2, 1936, p. 155.

(4) *Lloydia*, 4, 1941, p. 77.

(5) *Amer. J. Bot.*, 41, 1954, p. 146.

(6) B. Emerson et D. L. Fox, *Proc. Roy. Soc.* (London), 128 B, 1940, p. 275.

avec le même milieu additionné de 1/15 000ᵉ d'acide borique et 4 flocons contenant 1/10 000ᵉ de cet acide. L'inoculum ne tarde pas à se développer dans tous les flacons, mais alors que sur les milieux boriqués il s'étend régulièrement en une unique et grosse colonie, on peut constater que sur le milieu témoin la même colonie issue de l'inoculum est accompagnée de 5 à 7 petites colonies satellites. Toutes ces colonies se sont révélées stériles, purement mycéliennes à l'examen microscopique. Nous avons alors décidé de faire usage du « test de l'eau distillée », familier pour l'étude des Saprolégniacées [7], pour révéler la potentialité — gamétophytique ou sporophytique — de ces diverses colonies. Pour cela, un fragment de chacune de ces dernières est prélevé aseptiquement et abandonné 8-12 h dans l'eau distillée contenue dans de petits cristallisoirs recouverts d'un verre de montre. Ce court délai suffit pour que les extrémités hyphales différencient soit des couples de gamétanges mâles et femelles — révélateurs d'un mycélium potentiellement gamétophytique, donc haploïde —, soit des zoosporanges — révélateurs d'un état diploïde. A l'aide de ce test, nous avons pu prouver que la colonie de départ sur milieu témoin est bien restée gamétophytique, mais que toutes les colonies satellites sont de nature sporophytique. En revanche, l'unique colonie mycélienne croissant sur le milieu boriqué est de nature exclusivement gamétophytique.

La présence de l'acide borique dans le milieu liquide a donc constitué une entrave soit à la libération, soit à la copulation des gamètes formés dans les gamétanges introduits avec l'inoculum initial. Ce dernier ne s'est donc développé que par l'extension de ses hyphes. Par contre, sur le milieu témoin, des zygotes ont pu se former et un certain nombre d'entre eux germer, donnant ainsi naissance aux colonies satellites, d'où résulte le caractère mixte — haplo-diploïde — de la culture obtenue.

Disposant dès lors de colonies gamétophytiques pures (milieu liquide boriqué) et de colonies sporophytiques (milieu liquide normal), nous pouvons ainsi envisager l'étude comparative, tant du point de vue de la croissance que du point de vue nutrition-métabolisme, des deux phases du cycle évolutif d'*Allomyces* en milieu liquide.

C'est ce que nous avons abordé dans un permier essai greffé sur notre série, dite de triage, décrite ci-dessus.

Nous avons comparé la croissance — exprimée en poids de récolte mycélienne — des deux phases cultivées séparément sur le milieu d'Ingraham et Emerson [8] boriqué au 1/10 000ᵉ, réparti en deux lots de six erlenmeyers contenant chacun 20 cm³ de milieu (pH ajusté à 7,0 avec KOH). L'acide

---

(7) G. Klebs, *Jb. wiss. Bot.*, 32, 1898, p. 1; 33, 1899, p. 513; 35, 1900, p. 80; C. H. Kauffman, *Ann. Bot.*, 22, 1908, p. 361; A. J. Pieters, *Amer. J. Bot.*, 2, 1915, p. 529.

(8) *Amer. J. Bot.*, 41, 1954, p. 146.

borique est ajouté en prévision d'une éventuelle libération-copulation de gamètes dans les cultures âgées.

Comme inoculum de la série dite haploïde (N), nous avons prélevé des fragments mycéliens sur l'une des « cultures boriquées » de la série de triage. Pour la série diploïde (2N) nous sommes partis d'une colonie satellite bien distincte, repérée dans l'un des flacons témoins de la série de triage.

Après sept jours de culture à l'étuve à 25° C, nous avons filtré les cultures. Un lavage soigné et une dessiccation à 70° C (selon Ingraham et Emerson) précèdent la pesée des filtres tarés porteurs des mycéliums.

Voici les résultats :

	Récolte (mg poids sec).	pH filtrat.	Odeur filtrat.
Cultures N	30 ± 3	6,0-6,2	Spermatique !
Cultures 2N	29 ± 3	5,6-5,8	Spermatique !

Avant la filtration, nous avons pris la précaution de soumettre les colonies à l'épreuve de l'eau distillée. Tous les petits fragments prélevés sur les colonies N n'ont différencié que des gamétanges et tous les fragments issus de colonies 2N n'ont formé que des zoosporanges, donnant ainsi la preuve du succès de la culture séparée des deux phases de développement d'*Allomyces javanicus* en milieu liquide.

Nous poursuivons l'étude comparative de ces deux phases sur divers milieux synthétiques liquides, en particulier sur celui de Machlis ([9]), récente version améliorée du milieu d'Ingraham et Emerson.

ALGOLOGIE. — *Observations sur l'agent essentiel de la dissolution du calcaire dans les régions exondées des îles coralliennes de l'Archipel des Tuamotu. Conclusions sur le processus de la dissolution du calcaire.* Note (*) de M. **Gilbert Ranson**, présentée par M. Roger Heim.

Toute la partie exondée des îles coralliennes est noire ou gris sale. La zone des embruns est tout particulièrement pigmentée et ressemble aux murs noircis des grandes villes industrielles. Cette couleur est due à la présence d'une Algue perforante (non encroûtante), Cyanophycée chroococcale, l'*Entophysalis granulosa* Kützing dont les cellules de 2 à 5 μ sont groupées en petites masses plus ou moins arrondies de 20 à 50 μ. Elle est bien connue dans le monde entier, comme « formant une partie

---

([9]) *Amer. J. Bot.*, 40, 1953, p. 189.

(*) Séance du 21 février 1955.

essentielle de la « zone noire » de la région des embruns et au-delà » (¹). Son activité n'a pas été mise en évidence. Elle est brune à la lumière, bleue à l'ombre. L'examen à la loupe binoculaire de n'importe quel morceau de calcaire, coquillier ou corallien de ces régions, nous montre d'innombrables petites masses noires, brunes ou bleues, très voisines les unes des autres (50 à 100 μ). Chacune se trouve dans une petite alvéole plus ou moins profonde, qu'elle remplit totalement si l'on y dépose une goutte d'eau. A sec elle est rétractée. Toutes les surfaces calcaires terrestres sont extraordinairement déchiquetées par l'action de cette petite Algue seule. Sa densité et les immenses étendues sur lesquelles elle est dispersée, nous laisse supposer l'importance des matériaux calcaires qu'elle dissout journellement.

Mais de plus, nous pouvons constater que son activité est telle que, soit par suite de son mode de développement en amas, ou des divers degrés de dureté du substrat, les surfaces qu'elle attaque, présentent une érosion en cupules et en cuvettes. La dalle de roche de plage, constituée presque uniquement de débris d'Algues calcaires, consolidés, de l'îlot Maître à Nouméa, dans sa portion exposée à l'air, est creusée de petites cuvettes irrégulières qui font penser à des alvéoles creusées par des Oursins. Cependant un examen à la loupe binoculaire nous indique qu'il s'agit uniquement de l'œuvre des colonies d'*Entophysalis granulosa*. Les « féos » de Makatea, ceux de la côte Ouest de Kaukura, sont extraordinairement déchiquetés : cuvettes, cupules, séparées par des pointes plus ou moins acérées. C'est encore le résultat de son activité. L'action la plus spectaculaire, peut-être, de cette Algue, c'est la désorganisation des sédiments consolidés. Elle s'introduit, en surface, dans les fissures, entre les grains de sable soudés seulement par leurs points de contact. Elle défait cette union et libère les éléments. Toutes les zones de sédiments consolidés ainsi attaquées s'effritent facilement. Nous pouvons concevoir que cette activité a été la première à permettre l'abrasion par la mer de toutes les zones à sédiments consolidés de la couronne des îles, ouvrant la voie à l'attaque par d'autres éléments biologiques des masses coralliennes plus résistantes. On assiste encore de nos jours au bord du plateau des embruns à ce travail que la vague achève sous nos yeux. Preston Cloud (²) pense que cette Algue bleue serait l'agent possible de la formation du « beach-rock », de la consolidation des sédiments. C'est le contraire qui a lieu, elle le désorganise.

Il est nécessaire d'attirer l'attention ici sur un autre résultat, négatif, de l'activité de cette Algue. Entre deux ou trois petites alvéoles, occupées

---

(¹) Geitler, *Cyanophyceæ*, (Blaualgen), Leipzig, 1930.

(²) *Atoll Res. Bull.*, 1952, n° 12, p. 29.

par deux ou trois colonies, existe une petite zone proéminente non attaquée, dont le pédoncule se rétrécit sans cesse et qui, détachée, deviendra un grain de sable. La quantité de sable produite par ce processus doit être considérable.

Si nous comparons les activités des *Porolithon* [3] et d'*Entophysalis*, nous voyons que dans les deux cas elles aboutissent à la formation de cupules et de cuvettes séparées par des aspérités (lapiaz). Nous pouvons en tirer deux enseignements : en premier lieu, toutes les anciennes observations sur l'érosion en cuvettes ou en creux de diverses formes, des calcaires côtiers sont à reprendre. Il est possible d'ailleurs que d'autres Algues ou organismes soient en cause. Ensuite nous pouvons affirmer que la conception actuelle selon laquelle le CO_2 sécrété la nuit par les Algues acidifierait l'eau qui pourrait ainsi dissoudre le calcaire, est purement spéculative. Le résultat de l'érosion présentant une forme donnée, on doit admettre que les deux Algues en question « font leur place », c'est-à-dire que les cupules, cuvettes et alvéoles prennent naissance et se développent par une action de contact. Elles sont creusées progressivement par dissolution de la roche au contact de la paroi de l'Algue sécrétant la substance nécessaire qui doit être un acide organique. Les perforations et galeries complexes de l'*Entophysalis* nous montrent que ce phénomène de dissolution est entièrement sous sa dépendance directe.

L'acide organique sécrété ne peut être l'acide oxalique car son sel est insoluble. Il obstruerait les alvéoles. Les acides citrique et malique ont des sels solubles dans l'eau. C'est une question à l'étude par la culture de ces Algues. En tout cas, c'est un sel organique soluble de calcaire que l'activité des Algues produit et qui passe en solution dans l'Océan d'une part, dans les eaux de ruissellement d'autre part.

L'aspect en cupules ou cuvettes du résultat de l'activité des *Porolithon* aussi bien que d'*Entophysalis*, peut s'expliquer facilement lorsque l'on suit attentivement leur développement. La colonie de *Porolithon* apparaît en un point qui s'élargit progressivement. Mais le centre plus épais, plus actif, creuse davantage le substratum. Des colonies voisines plus ou moins éloignées les unes des autres font de même et bientôt elles se rejoignent par les bordures sur un substrat en saillie.

L'*Entophysalis* se présente par groupes plus ou moins importants de petites colonies. L'érosion ayant lieu par régions bien localisées, il en résulte des alvéoles, cupules et cuvettes de toutes dimensions, avec des limites proéminentes plus ou moins déchiquetées, l'ensemble ayant l'aspect bien connu de lapiaz.

---

(3) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 806.

GÉOGRAPHIE BOTANIQUE. — *Sur un sous-étage de végétation méditerranéen aride froid à Chénopodiacées et la présence de l'étage méditerranéen saharien dans le Bassin de la Moulouya (Maroc).* Note (*) de M. **A. Pujos**, transmise par M. Louis Emberger.

Découverte d'un sous-étage de végétation méditerranéen aride froid individualisé à Chénopodiacées et d'un îlot d'étage méditerranéen saharien dans la vallée moyenne de la Moulouya.

L'ensemble des bassins haut et moyen de la Moulouya appartient, en gros, au sous-étage de végétation méditerranéen aride froid d'Emberger ([1]). Mais, nous avons constaté que les espèces caractéristiques (*Stipa tenacissima, Artemista herba alba*) manquent dans le couloir central (Missour à Guercif) et y sont remplacées par des Chénopodiacées (dominantes) sahariennes ou présahariennes ([2]), surtout des Salsolées.

Cette différenciation est essentiellement due à un climat particulièrement aride dans les parties basses de la vallée ([2]).

Lorsque l'on descend, soit du Moyen Atlas, soit des Hauts Plateaux, dans la vallée de la Moulouya, on traverse successivement des étages forestiers, puis divers niveaux à alfa-armoise-jujubier-pistachier de l'Atlas.

Au-dessous de ces derniers, occupant la partie axiale de la vallée, commence *le sous-étage de végétation méditerranéen aride à Chénopodiacées.* Il débute par une ceinture à *Haloxylon scoparium* à peu près continue à la limite inférieure de l'alfa, où ces espèces s'associent — l'alfa se localisant aux thalwegs — avec l'*Atractylis* et avec *Lycium intricatum* ssp. *Pujosii* (end.), sous-espèce typique de l'étage en question.

Le sous-étage à Chénopodiacées, floristiquement pauvre, a une physionomie très particulière, spécialement dans les stations salines.

Certaines espèces *ne se trouvent pas en dehors de cette aire*, telles les Salsolées qui s'associent au lyciet : *Halogeton alopecuroïdes*, *Salsola Sieberi*, *Salsola gemmascens*, *Salsola fœtida* var. *glabra*, *Salsola spinescens*, *Traganum nudatum*, et, à la partie supérieure, *Haloxylon*; quelques graminées y sont rigoureusement localisées : *Andropogon Schœnanthus*, et plusieurs *Aristida*; etc.

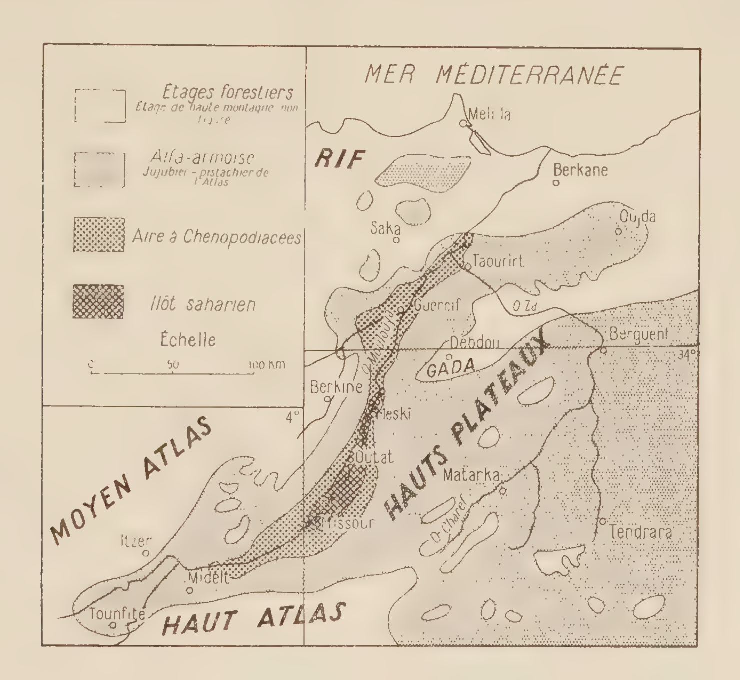
L'endémisme renforce la différenciation floristique de ce sous-étage : *Limonium Pujosii*, *L. Rungsii*, *Atriplex malvana*, etc., qui abondent dans certaines stations salines; on peut y ajouter *Salsola gemmascens*, espèce du Turkestan, qui joue, par son aire très disjointe, également un rôle d'endémique moulouyenne.

(*) Séance du 21 février 1955.

([1]) *Mem. h. s. Soc. Sc. Nat. Maroc*, 1936, p. 62 et carte.

([2]) A. Pujos et Ch. Sauvage, *Bull. Soc. Sc. Nat. Maroc*, 1952, p. 169.

D'autres espèces, si elles ont une répartition moins stricte, *paraissent trouver dans l'aire à Chénopodiacées des conditions optima : Atriplex Halimus, A. glauca, Halogeton sativus, Anabasis aphylla, A. prostrata, Bassia muricata, Ziziphus lotus, Lygeum spartum, Genista uniflora, Launæa arborescens, L. acanthoclada, Anvillea radiata, Asteriscus pygmaeus, Marrubium deserti*, etc.



Enfin, autour d'Outat, s'individualise un îlot central plus xérique encore — pour lequel on peut parler d'étage méditerranéen saharien ([3]) — caractérisé par *Anabasis oropediorum, Antirrhinum ramosissimum, Aplophyllum tuberculatum, Atractylis Carduus, Carduncellus Duvauxii, Cleome arabica, Ifloga spicata, Farsetia ægyptiaca, Oudneya zygarrhena* (endémique sur gypses), *Zygophyllum gætulum*, etc., avec des espèces du sous-étage aride à Chénopodiacées.

Cet étagement correspond à de nombreux caractères écologiques qui l'expliquent ou du moins l'affirment : la pluviométrie est inférieure à 200 mm à Guercif, et descend vers 160 mm à Missour et à Outat, combinée avec de très fortes températures estivales, surtout dans l'îlot saharien; des palmiers fructifient à Meski et Zerzaïa; le long de la Moulouya moyenne s'amoncellent des nebkhas et des dunes, « formes mineures d'*ergs* », d'après R. Raynal ([4]).

([3]) L. Emberger, *loc. cit.*, p. 57.

([4]) Communication verbale.

Avec ce dernier, nous avons d'ailleurs constaté aussi que la limite inférieure de l'alfa coïncide avec celle d'un ensemble de phénomènes périglaciaires attribuables à l'avant-dernière période pluviale; ces phénomènes ont déterminé une décomposition superficielle cryonivale des roches qui a abouti à un milieu nettement individualisé : *le milieu des nappes alfatières*. Ces conditions (climato-édaphiques) n'ayant pas existé plus bas, l'alfa n'aurait pas pu s'y étendre.

PHYSIOLOGIE. — *Les métachronoses conditionnées*. Note de M. **Paul Chauchard** et M[me] **Henriette Mazoué**, présentée par M. Robert Courrier.

On peut à l'aide de la méthode chronaximétrique déceler les modifications latentes du fonctionnement nerveux produites par de légers changements du milieu intérieur, la métachronose mesurée sur les nerfs traduisant la répercussion de l'atteinte centrale. C'est ainsi qu'une injection alcalosique (bicarbonate de sodium) augmente les chronaxies tandis qu'une injection acidosique (chlorure d'ammonium) les diminue.

On sait d'autre part, à la suite notamment des travaux de Bykov, que si l'on associe un signal quelconque à un agent modificateur du milieu intérieur, il est possible d'établir des réflexes conditionnés : un abaissement de la glycémie causée primitivement par l'insuline, se déclenche sous l'effet de la seule piqûre.

Nous nous sommes donc demandé si les métachronoses obtenues dans de telles conditions seraient aussi susceptibles d'un conditionnement. Déjà, on avait étudié les modifications des chronaxies nerveuses au cours de l'exécution d'un réflexe conditionné ordinaire [1]. Notre point de vue actuel est différent, puisque c'est la métachronose seule qui est prise comme signe du conditionnement.

Dans les conditions de nos expériences sur le Rat recevant une injection quotidienne, il faut 5 à 7 jours pour obtenir une métachronose chronique permanente (augmentation par le bicarbonate, diminution par le chlorure d'ammonium). Après arrêt des injections, le retour aux valeurs normales demande 7 jours environ. Si à la cessation, on fait chaque jour la piqûre sans rien injecter, les chronaxies restent modifiées bien plus longtemps : de 15 à 17 jours; pendant 8 à 10 jours on a donc affaire à une métachronose conditionnée, indice d'un réflexe conditionné alcalosique ou acidosique à la piqûre. Alors que la piqûre est sans effet immédiat sur les chronaxies

---

[1] A. et B. Chauchard et W. Drabovitch, *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1718; *C. R. Soc. Biol*, **116**, 1934, p. 959; **119**, 1935, p. 76; **122**, 1936, p. 57; **124**, 1937, p. 530.

du sujet normal, elle allonge ou diminue celles du sujet sensibilisé par le bicarbonate ou le chlorure d'ammonium.

Comme dans les expériences classiques de Pavlov, si l'on redonne de temps en temps l'excitant absolu, par exemple le bicarbonate, la métachronose conditionnée est plus durable : avec trois injections de rappel les 5e, 12e et 17e jours après arrêt de l'administration quotidienne, la métachronose dure 28 jours au lieu de 17. Si par contre on injecte la substance opposée, la métachronose est réduite, par exemple, à 12 jours. Chose curieuse, il y a inversion de l'effet immédiat de la substance opposée à celle dont dépend la métachronose conditionnée : sur de tels sujets, le chlorure d'ammonium fait augmenter la chronaxie, l'effet conditionné de la piqûre associée au bicarbonate l'emporte sur l'action propre du chlorure d'ammonium. Ceci est à comparer avec les inversions de réflexes absolus signalés par Bykov.

Si en même temps que l'injection on fait entendre le son d'un sifflet ou si l'on allume une lampe, stimuli normalement sans effet chronaxique, on peut en 5 à 7 jours créer une métachronose conditionnée au son ou à la lumière qui dure 23 jours, plus que l'effet de piqûre. On peut aussi greffer secondairement la réponse au son sur la réponse à la piqûre : bicarbonate 5 jours, piqûre 3 jours, piqûre plus sifflet 6 jours, métachronose au sifflet de 23 jours.

Si l'injection est faite sous narcose à l'éther, malgré la permanence de son efficacité alcalosique, la suppression de son effet immédiat sur l'écorce cérébrale fait qu'aucune métachronose conditionnée à la piqûre n'est plus réalisable. Cependant la narcose elle-même peut devenir source de la métachronose conditionnée : si chaque jour on anesthésie l'animal, passée la période des injections sous narcose, une métachronose conditionnée de 19 jours se produit.

Sans rendre l'écorce cérébrale inexcitable comme le fait l'éther, sans donc supprimer l'arrivée corticale des messages sensoriels, l'injection quotidienne préalable de chlorpromazine en empêchant de par son action sur les centres de la base du cerveau la production de la métachronose fait également qu'aucun conditionnement n'est observable avec notre méthode sous l'effet du bicarbonate associé à la piqûre ou au son.

On voit donc qu'il est possible de mettre en évidence des réflexes conditionnés en prenant pour test les modifications des chronaxies nerveuses, de même que Popov en observait sur l'électrocorticogramme. Il y a là une méthode intéressante pour l'étude des réactions de conditionnement dont nous nous proposons de tirer parti.

EMBRYOLOGIE. — *Sur les parabioses hétérogènes d'organes embryonnaires en culture* in vitro. Note de MM. **Étienne Wolff** et **Daniel Bresch**, présentée par M. Maurice Caullery.

Nous appelons parabioses « hétérogènes » des associations d'organes de nature différente. Nous avons réuni deux à deux, sur le même milieu de culture, des fragments provenant des organes suivants de l'embryon de poulet : foie, mésonéphros, poumon, thyroïde, rate. Les combinaisons sont isochroniques ou anachroniques, suivant que les partenaires, prélevés entre le 6e et le 13e jour d'incubation, sont de même âge ou d'âge différent. Pour la culture et la parabiose, nous avons utilisé la technique habituelle de notre laboratoire (1). Les deux explants sont réunis par leurs surfaces de section, ce qui facilite éventuellement l'interpénétration de leurs structures.

Le but de ces recherches était de préciser les affinités et les réactions de deux organes mis en contact, qui jamais ne s'affrontent dans la morphogénèse normale. Des travaux antérieurs avaient montré à l'un de nous que des explants associés, en combinaison homoplastique ou xénoplastique, peuvent collaborer à édifier des structures communes (2) et (3). Les associations hétérogènes des organes nommés ci-dessus ont montré les tendances générales suivantes :

1° Formation d'une membrane commune et continue, constituée soit par les tissus conjonctifs, soit par les cellules épithéliales des deux explants, soit par les deux catégories d'éléments, ainsi que cela a déjà été décrit par l'un de nous (3).

2° Tendance générale des deux explants à se souder solidement par un pont commun de mésenchyme. Ces deux premières propriétés suffisent à expliquer que la ligne de séparation entre les deux partenaires disparaisse complètement à l'aspect extérieur.

3° Dans plusieurs cas, en particulier quand l'un des explants est constitué de cordons épithéliaux (foie, thyroïde), celui-ci tend à former un cortex épithélial à la périphérie de l'autre organe, ou bien il s'insinue dans les espaces vides entre les tissus propres du partenaire. Les explants de foie manifestent cette propriété de façon remarquable. Ils se moulent sur les surfaces qui leur sont offertes et pénètrent parfois dans l'intimité des

---

(1) É. Wolff et K. Haffen, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 439; *J. Exp. Zool.*, 119, n° 3, 1952, p. 381-399.

(2) É. Wolff et J. P. Weniger, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 936; *J. of Embryol. exp. Morph.*, 2, n° 2, p. 161-171.

(3) É. Wolff, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 79, 1954, p. 357-369.

tissus du partenaire (exemple : mésonéphros-foie, poumon-foie, foie-thyroïde).

4° Certains explants, s'ils sont plus grands que leur partenaire, ont une propension à l'englober complètement. Cette propriété, distincte du phénomène précédent, est spécialement manifestée par le poumon, et aussi par le mésonéphros. Exemples : associations poumon-rate, poumon-foie, poumon-mésonéphros, poumon-thyroïde, mésonéphros-thyroïde. Cette tendance est encore renforcée quand le petit explant est une glande constituée de cordons épithéliaux (foie, thyroïde) qui facilitent la pénétration. Cependant, dans certains cas, et suivant les dimensions respectives des deux explants, la tendance du foie à former le revêtement de l'ensemble l'emporte sur l'action enveloppante du partenaire (foie-poumon). Il convient de noter que parfois l'enveloppement est accompagné de la formation d'une membrane conjonctive qui entoure l'explant étranger (exemple : poumon-thyroïde).

5° Dans le cas où les tissus propres aux deux explants sont très intriqués, les tissus des deux organes peuvent collaborer à former des structures communes; il en est ainsi d'organes constitués de tubes ou de cordons épithéliaux. Ainsi un canalicule du mésonéphros peut compléter un canal bronchique; les deux formations se mettent bout à bout et referment vraisemblablement un tube sectionné au moment du prélèvement. Des cellules hépatiques ou thyroïdiennes peuvent former une partie de l'épithélium de bordure de canaux pulmonaires. Elles se substituent alors à l'épithélium propre de ces tubules, qui a difflué ou s'est résorbé. Dans d'autres cas, il semble au contraire que des lumières apparaissent dans un tissu encore compact (thyroïde), au voisinage immédiat de structures tubulaires (poumon ou mésonéphros). Celles-ci exerceraient une sorte de contagion sur les tissus voisins étrangers, démontrant une action morphogène inductrice. Il n'est pas toujours possible de déceler lequel des deux phénomènes est en cause : substitution de tissus à la périphérie d'un canal déjà formé, ou imitation d'une structure définie par des tissus encore peu différenciés, au contact de celle-ci. Il semble que les deux processus puissent se réaliser.

En définitive, nous voyons que différents degrés d'associations peuvent se réaliser entre organes de nature différente : depuis la formation d'une membrane commune et la fusion des tissus mésenchymateux jusqu'à l'intrication des structures et la participation des tissus spécialisés à des formations communes. Il convient toutefois de remarquer que ces structures mixtes ne sont pas la règle dans les expériences relatées ici. Elles se présentent uniquement là où l'occasion de voisiner est donnée aux tissus étrangers, c'est-à-dire à proximité du plan de suture. Ces associations intimes sont favorisées par le découpage des deux explants en menus frag-

ments et leur rassemblement en une mosaïque complexe, où les chances de collaboration sont beaucoup augmentées, suivant la technique préconisée ailleurs ([2]). Ces collaborations rappellent les organes-chimères décrits par l'un de nous dans les associations xénoplastiques ([3]). Elles montrent en outre des affinités entre deux structures épithéliales de nature et d'origine différentes, des influences s'exerçant de l'une à l'autre par substitution ou par contagion.

EMBRYOLOGIE. — *Les besoins spécifiques en acides aminés de la syrinx de l'embryon de poulet, cultivée* in vitro *sur un milieu entièrement synthétique.* Note de Mme **Émilienne Wolff**, présentée par M. Maurice Caullery.

Nous avons montré dans une Note récente avec M. Kieny et K. Stenger-Haffen quels étaient les besoins minimum communs en acides aminés des gonades, de la syrinx et des tibias de l'embryon de poulet, explantés sur un milieu entièrement synthétique ([1]). Ce milieu de base (M) contient, comme seules sources de l'azote, de la cystéine, de l'arginine, de la méthionine, de la lysine et de l'histidine.

J'étudie dans ce travail les besoins spécifiques de la syrinx de l'embryon de poulet, explantée entre 7 jours et demi et 9 jours d'incubation. J'ai essayé d'améliorer les conditions de culture de la syrinx en étudiant systématiquement 19 acides aminés qui ont été ajoutés séparément, un à un, dans des concentrations variées, au milieu de base (M).

Les critères qui me permettent d'apprécier la valeur d'un milieu de culture sont la qualité de la différenciation, l'allongement du diamètre transversal de l'anneau précartilagineux inférieur qui se dessine le premier après 2 à 3 jours de culture et le pourcentage de survies (*voir* le tableau).

1° L'asparagine, la phénylalanine, la sérine, le glycocolle et le glutathion permettent une croissance, une survie et un pourcentage de très bonnes différenciations, nettement supérieurs à ceux du milieu de base M.

L'asparagine et la sérine sont toutes deux favorables aux organes contenant du cartilage (syrinx et tibia).

2° L'ornithine et le tryptophane améliorent la survie et la croissance de la syrinx, mais non la différenciation par rapport à M.

3° La proline et la tyrosine favorisent la survie et la différenciation mieux que ne le fait M.

4° La leucine, la glutamine, la valine, l'isoleucine, l'alanine favorisent la croissance de la syrinx, mais diminuent le pourcentage de différenciations et de survies par rapport à M.

([1]) M. Kieny, K. Stenger-Haffen et Em. Wolff, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1426.

Il convient de remarquer que la thréonine, l'acide glutamique, l'hydroxyproline, le glycocolle, la phénylalanine, l'ornithine et l'asparagine favorisent la survie des gonades, de la syrinx et des tibias.

Acides aminés éprouvés.	Nombre d'explants.	Moyenne des % de croissance du diamètre.	% de survies après une culture de 5 j.	7 j.	9 j.	12 j.	% de très bonnes différenciations.	Teneur pour 100 cm³ de milieu M complet.
Base M témoin...	108	11	70	40	22	12	61	–
Glycocolle.......	42	23+	85+	52+	28+	12	68+	0,8
Ornithine........	33	19,5+	81+	50+	23	13	55—	0,8
Asparagine......	27	17+	94+	55+	27+	22+	94+	0,8
Leucine.........	29	17+	55—	35—	27+	–	35—	0,8
Phénylalanine....	30	16+	100+	70+	40+	–	85+	0,8
Glutamine.......	30	15,5+	65—	15—	5—	–	20—	0,8
Valine..........	36	15,5+	62—	29—	29+	12	37—	0,8
Isoleucine.......	30	15+	75+	30—	20	–	55—	0,8
Sérine..........	44	14+	90+	44+	42+	27+	65+	0,8
Acide aspartique..	27	14+	78+	39	22	–	80+	0,8
Tryptophane.....	35	14+	82+	64+	47+	17+	57	0,8
Glutathion.......	32	13+	93+	50+	40+	25+	75+	0,02
Proline..........	28	12	73+	56+	47+	15+	84+	0,8
Taurine.........	29	12	89+	42+	35+	25+	52—	0,8
Hydroxyproline..	28	11	100+	76+	76+	23+	53—	0,8
Thréonine.......	26	11	76+	53+	35+	30+	52—	0,8
Tyrosine........	43	11	75+	39	30+	20+	65+	0,20
Acide glutamique.	32	11	87+	88+	80+	37+	62	5,6

N. B. — Le signe + indique une amélioration par rapport au milieu M; le signe —, indique une perte par rapport au milieu M.

Conclusion. — Les 18 acides aminés et le glutathion éprouvés, sans être essentiels, agissent donc favorablement, soit sur l'un, soit sur l'autre des caractères pris comme critères. L'asparagine, la sérine, la phénylalanine, le glycocolle et le glutathion, agissent sur les trois caractères simultanément.

Il convient de remarquer que, mis à part un groupe commun aux différents organes cultivés en milieu synthétique, les acides aminés favorables ne sont pas les mêmes pour la syrinx et le tibia. On peut rapporter cette différence au fait que le tibia est déjà cartilagineux au moment de l'explantation, alors que la syrinx doit faire entièrement la synthèse de ses cartilages.

EMBRYOLOGIE. — *Sur les besoins nutritifs spécifiques des gonades de l'embryon de poulet cultivées en milieux synthétiques.* Note de Mme **Katy Stenger-Haffen**, présentée par M. Maurice Caullery.

Au cours de nos recherches en collaboration avec Ém. Wolff et M. Kieny, sur les conditions de nutrition des organes embryonnaires en culture *in vitro*, nous sommes arrivées à définir un milieu minimum répondant aux besoins communs de trois catégories d'organes : syrinx, tibias et gonades. Ce milieu que nous appelons milieu de base contient cinq acides aminés : cystéine, méthionine, arginine, histidine et lysine. Nous avons aussi montré que ce milieu pouvait être amélioré par l'addition de l'un ou l'autre des acides aminés suivants : ornithine, thréonine, asparagine, hydroxyproline (1).

Dans le présent travail je me propose d'étudier d'autres constituants spécifiquement favorables à la survie et à la différenciation sexuelle des gonades de l'embryon de poulet.

Au total, 18 acides aminés qui entrent dans la composition des milieux synthétiques complexes ont été éprouvés (2), (3). Nous les avons ajoutés un à un au milieu de base après avoir déterminé la concentration optima pour chacun.

Essais d'amélioration de la survie par des acides aminés. — Les gonades prélevées, soit avant, soit après le stade de la différenciation sexuelle ont été cultivées pendant 13 jours. Au bout de ce temps, 70 % des explants sont encore en survie sur le milieu de base. L'addition de l'un ou l'autre des acides aminés suivants : tryptophane, glutathion, proline, sérine, taurine, glutamine ne change pas sensiblement les conditions de survie. Par contre l'ornithine, la thréonine, l'asparagine, l'hydroxyproline, favorables également aux syrinx et aux tibias, améliorent le milieu de base. Il en est de même de la valine, de la phénylalanine, du glycocolle, de l'acide aspartique et de l'acide glutamique. La proportion des explants en survie atteint 80 à 90 % au bout de 13 jours. Ces milieux sont encore capables de prolonger la survie de certains explants jusqu'à 27 jours. L'addition de tyrosine, de leucine ou d'isoleucine diminue la valeur du milieu de base. Le nombre d'explants en survie à la fin de la culture dépasse rarement 60 %.

Action des différents acides aminés sur la différenciation des gonades. — Les gonades gauches, prélevées au stade du début de la différenciation sexuelle, à 7 jours et demi d'incubation, ont été cultivées pendant 5 à 7 jours.

(1) M. Kieny, K. Stenger-Haffen et É. Wolff, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1426.
(2) É. Wolff, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 857.
(3) É. Wolff, K. Haffen, M. Kieny et É. Wolff, *J. Embr. exp. Morph.*, 1, 1953, p. 55-84.

Les gonades droites ont été explantées séparément sur le milieu standard, afin de servir de témoins de la différenciation des gonades gauches. Rappelons que les gonades de l'embryon de poulet, cultivées en milieu standard naturel et sur les milieux synthétiques complexes, évoluent normalement en testicules dans le cas du sexe ♂, d'une manière aberrante en ovotestis dans le cas du sexe ♀ (3) et (4).

L'investigation histologique nous a permis de sélectionner un certain nombre d'acides aminés particulièrement favorables à la différenciation des gonades des deux sexes. Ce sont : l'ornithine, la thréonine, l'hydroxyproline, le glycocolle, le tryptophane, la glutamine et la phénylalanine. Les gonades ♂, explantées sur ces milieux, évoluent en testicules caractéristiques. Ils sont fertiles dans la grande majorité des cas. Ils diffèrent peu des testicules témoins cultivés sur le milieu standard. Les gonades ♀ acquièrent la structure d'ovotestis aussi différenciés que ceux cultivés sur le milieu synthétique complexe (3). Le cortex, bien développé, est nettement séparé de la médullaire testiculaire par une membrane basale. On y trouve de nombreuses ovogonies. Les mitoses sont également très fréquentes dans les tissus somatiques des testicules et des ovaires.

Notons que l'asparagine, l'acide aspartique et la leucine semblent réduire la valeur du milieu de base pour la différenciation des gonades femelles. On observe fréquemment sur ces milieux des ovotestis à cortex très peu développé ou même inexistant. La différenciation des gonades mâles ne semble pas inhibée.

Conclusion. — L'analyse systématique des acides aminés entrant dans la composition des milieux synthétiques complexes a montré :

1° que certains acides aminés, sans être indispensables, sont capables d'améliorer à la fois la survie et la différenciation des gonades cultivées sur le milieu minimum. Ce sont : l'ornithine, la thréonine, l'hydroxyproline et le glycocolle;

2° que les acides aminés (glutamine, tryptophane, phénylalanine), bien que moins aptes à prolonger la survie, sont néanmoins spécifiquement favorables à la différenciation.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Chute du nombre des gonocytes consécutive à l'agénésie unilatérale du mésonéphros chez* Pleurodeles Waltlii *Michah.* Note de M. **Charles Houillon**, présentée par M. Maurice Caullery.

Nous avons signalé (1), chez le Pleurodèle, que l'agénésie unilatérale du mésonéphros provoquée par le blocage de l'uretère primaire, déter-

(4) É. Wolff et K. Haffen, *Ann. Endocrinol.*, 13, 1952, p. 724-731.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1079 et 238, 1954, p. 162.

minait une déficience et même une absence de la gonade située du côté opéré. Les observations suivantes sont basées sur l'étude histologique et la reconstitution d'animaux fixés à tous les âges, depuis l'opération de blocage au stade neurula jusqu'à la métamorphose.

Les premiers gonocytes émigrant de l'endoderme ont pu être repérés chez les larves âgées de neuf jours, soit cinq jours après l'opération et trois avant le stade correspondant à l'éclosion, à la température moyenne de 17°. Ils sont groupés en quatre ou cinq îlots bien distints, de chaque côté du mésentère dorsal, entre le myotome et le tube digestif. Du côté opéré, les gonocytes apparaissent en même temps et en même nombre que du côté normal, mais les îlots n'étant pas limités latéralement par l'uretère primaire, s'étalent plus largement sous le myotome.

Du côté normal non opéré, les premiers éléments du blastème mésonéphrétique apparaissent deux semaines après la ponte dans la région antérieure du futur mésonéphros et les îlots de gonocytes s'allongent. A quatre semaines, la larve mesurant 16 mm, on compte 25 nodules mésonéphrétiques du côté normal. Ces nodules présentent une organisation tubulaire qui va en décroissant dans le sens antéro-postérieur. Les gonocytes se sont disposés en file et la gonade commence à être pédiculisée.

Du côté opéré, le blastème mésonéphrétique commence à être visible à trois semaines. Les gonocytes restent groupés plus longtemps; quelques-uns seulement se disposent en file. Mais, d'un côté comme de l'autre, jusqu'au stade 16 mm, le nombre des cellules germinales primordiales demeure constant et oscille autour d'une cinquantaine. Du côté normal, la crête génitale est continue, cependant que du côté opéré c'est seulement aux niveaux où les gonocytes ont pu se disposer en file que l'ébauche génitale se montre pédiculisée. Par conséquent les gonocytes apparaissent normalement en absence d'uretère primaire, mais la présence de celui-ci est nécessaire pour entraîner l'élongation de la crête génitale.

Au stade 16 mm, la larve commence à s'alimenter; du côté normal le mésonéphros se différencie activement, les cordons sexuels issus du blastème rénal s'enfoncent dans le pédicule de la crête génitale pour constituer la medulla. Dès lors, le nombre des gonocytes croît rapidement de 50 à 150 environ au stade 23 mm, puis à plus de 400 au stade 31 mm.

Du côté opéré, trois ou quatre nodules mésonéphrétiques seulement sont en place et présentent une organisation tubulaire; quelques autres nodules de blastème sont également présents, mais demeurent à l'état d'amas indifférenciés. On assiste alors à une chute brutale du nombre des gonocytes. Le nombre initial de cinquante tombe à sept et même quelquefois moins. Ceux qui sont restés groupés sous le myotome se cytolisent et, parmi les cellules germinales qui ont pu migrer normalement le long de la

crête génitale, *seules demeurent celles qui se trouvent en face des nodules mésonéphrétiques*, les autres disparaissent.

Le tableau suivant exprime l'accroissement du nombre des gonocytes du côté normal et leur diminution du côté opéré après le stade 16 mm.

Longueur de la larve (mm)...	8,5.	14.	16.	18.	20.	23.	26.	31.
Gonocytes du côté normal.	51	52	50	90	104	150	210	Plus de 400
Gonocytes du côté opéré...	54	48	49	7	10	9	15	35

Du côté opéré, il ne reste finalement que quelques gonocytes privilégiés, au niveau desquels le blastème mésonéphrétique est présent. Dans ces zones, les gonocytes vont se multiplier et édifier un élément de gonade avec cortex et medulla, mais présentant une très grande déficience initiale. Cette gonade vestigiale va croître très lentement jusqu'à la différenciation sexuelle. La très grande déficience cortico-médullaire initiale continue à se faire sentir et s'accentue même par rapport à la gonade normale. Plus tard, à mesure que la larve grandit, la glande génitale du côté non opéré inhibe de plus en plus celle qui évolue du côté opéré. Dans certains cas l'inhibition est totale et, à la métamorphose, on ne trouve plus de gonade du côté bloqué.

Ces observations montrent qu'initialement l'absence de medulla entraîne une inhibition de la multiplication des gonocytes primordiaux dans l'ébauche corticale, tant dans l'évolution mâle que femelle. L'édification normale initiale d'une gonade implique la participation synergique de ses deux territoires fondamentaux : cortex et medulla. La déficience de celle-ci entraîne un déséquilibre qui se traduira par le caractère vestigial de la gonade dans les deux sexes, sans altérer qualitativement toutefois la nature finale de la différenciation sexuelle.

BIOLOGIE. — *Survie des larves endophages de Tachinaires à une mort prématurée de leur hôte par maladie.* Note de M. **Émile Biliotti**, présentée par M. Émile Roubaud.

La plupart des insectes parasites endophages abandonnent le corps de leur hôte encore vivant ou qu'ils viennent de tuer, à un stade déterminé du développement de celui-ci et le succès du parasitisme exige que la proie reste vivante jusqu'à ce moment.

De multiples causes peuvent amener une mort prématurée de l'hôte; parmi celles-ci, un rôle particulièrement important est joué par les agents infectieux. Au cours des épizooties de maladies à virus, par exemple, les chenilles meurent fréquemment à leur avant-dernier stade larvaire, alors qu'elles hébergent des larves de Tachinaires. Nous avons été amené à examiner plusieurs cas de cet ordre.

Le premier concerne *Thaumetopoea pityocampa* Schiff., La larve de ce Lépidoptère est attaquée par la Tachinaire *Phryxe secunda* BB. dont l'asticot mûr abandonne son hôte à la fin du 4e stade larvaire (1); ces chenilles sont, de plus, atteintes d'une virose récemment caractérisée par



Chenophorocera pavida Meig. : *En haut*, pupes issues de chenilles saines (*Malacosoma neustria*); *en bas*, pupes issues des mêmes chenilles atteintes de virose (même grossissemeut).

C. Vago (2) et qui, dans les conditions naturelles, les tue fréquemment au 4e stade. En récoltant des chenilles récemment tuées par la polyédrie, nous avons obtenu, après un délai de plusieurs jours, la sortie d'asticots de *Phryxe* qui ont donné des pupes et des adultes viables; les dimensions des pupes ainsi obtenues pouvaient atteindre le cinquième seulement de la normale.

Un autre cas concerne la Tachinaire *Ctenophorocera pavida* Meig. Cette

(1) E. Biliotti, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 915.

(2) *Ann. Épiph.*, **4**, (3), 1953, p. 319-332.

espèce, très polyphage, peut vivre en particulier aux dépens de *Malacosoma neustria* L.

L'asticot du 1[er] stade, issu d'un œuf microtype ingéré par la chenille, vit dans les glandes séricigènes; c'est à l'intérieur de celles-ci qu'il subit la mue du 1[er] au 2[e] stade; ensuite il les quitte pour aller percer le tégument de l'hôte, de préférence à l'une des extrémités du corps et vivre dans la « gaine cutanée secondaire » qui se constitue en ce point.

Dans un élevage au laboratoire de *M. neustria* hébergeant des *C. pavida* et atteint d'une brutale épizootie de polyédrie au 4[e] stade larvaire (maladie en cours de description par C. Vago), des cadavres de chenilles ont donné des asticots de la Tachinaire jusqu'à sept jours après la mort.

Au moment où la mortalité s'est déclenchée, les larves de *Ctenophorocera* étaient, dans leur ensemble, au 2[e] stade larvaire, dans la gaine cutanée; à partir de ce point de leur développement, elles ont été capables de survivre et de terminer leur croissance aux dépens du cadavre de l'hôte. Les pupes ainsi formées (moins du dizième de la taille normale) ont donné des mouches viables et fertiles. La première série d'œufs mûris par une de ces dernières comportait moins du quart du nombre fourni par une femelle normale, mais ces œufs se sont montrés parfaitement viables.

Des faits semblables ont été également observés avec *C. pavida*, ayant pour hôte *Plusia gamma*, au cours d'une épizootie de virose.

Ainsi les larves de Tachinaires à l'intérieur de leur hôte possèdent la faculté d'accélérer leur développement et de survivre à une mort prématurée de leur proie. Pour les espèces envisagées, cette faculté paraît se manifester dès le 2[e] stade larvaire, lorsque l'asticot est engagé dans une « cheminée respiratoire ».

Les adultes ainsi produits sont de taille et de fécondité réduites, mais leur rôle peut être essentiel pour le maintien de l'espèce dans le cas de vastes épizooties. Ce fait constitue un cas particulier des interactions entre entomophages et agents pathogènes, dont l'étude est primordiale pour expliquer les fluctuations des équilibres biocénotiques.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur un mode d'activation du pouvoir de régénération chez un Batracien anoure,* Alytes obstetricans. Note de M. **Maurice Lecamp**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

On considère que la régénération des membres chez les Batraciens est conditionnée, entre autres facteurs, par la formation d'un blastème duquel se développe le régénérat. Chez les Anoures, où le pouvoir de régénérer se perd assez tôt avant la métamorphose on observe corrélativement l'absence d'édification d'un blastème. Nous avons pensé pouvoir déter-

miner sa formation et, par celà, provoquer une régénération qui normalement ne se réalise plus, par apport d'une structure homologue à l'extrémité d'un moignon de membre.

A cet effet, des têtards de Crapaud accoucheur, *Alytes obstetricans*, sont amputés de la presque totalité de leurs deux membres postérieurs, à un stade de développement et à un même niveau qui représentent la limite du pouvoir de régénération. Le moignon du membre gauche, laissé tel, sert de témoin; à l'extrémité du droit est implanté un blastème de régénération de membre de larve âgée ou de toute jeune Salamandre, *Salamandra maculosa* [1].

Sur 21 animaux opérés, 12 donnent un régénérat à droite et rien à gauche, 5 ne régénèrent ni d'un côté ni de l'autre, 1 régénère des deux côtés et 3 à gauche seulement.

Les greffes pratiquées du côté droit influencent donc favorablement la régénération. Celle-ci est d'importance variable, elle reste atypique. Les figures ci-dessous illustrent trois exemples de régénérats obtenus.



Cette régénération n'est pas le résultat du développement du greffon en dehors de toute réaction régénérative du moignon de membre. En effet, ce greffon n'est pas viable, il y a incompatibilité entre lui et l'hôte : des blastèmes semblables implantés sur le dos de mêmes têtards, en dehors d'un territoire de régénération de membre, ne se développent pas, ils sont résorbés plus ou moins rapidement sans donner lieu à une quelconque régénération. Toutefois, vis-à-vis de l'hôte, le greffon n'est pas inactif. Dès son implantation, il y provoque localement une réaction inflammatoire à prédominance conjonctive. On observe une accumulation importante de lymphocytes qui viennent à son contact, l'entourent, en dissocient sa structure et, à sa place, forment un nodule conjonctif qui, en l'absence

---

[1] L'utilisation soit de larves soit de jeunes Salamandres est indifférente pour les résultats. Le choix est conditionné par les tailles respectives du greffon et de son support.

d'influence morphogénétique, ne s'organise pas et disparaît ultérieurement [2]. Les cellules de régénération du greffon, caractérisées par leur gros noyau, au début, montrent des figures de mitoses plus ou moins aberrantes et abortives, elles disparaissent sous l'invasion des lymphocytes. Ceux-ci ne restent pas dans leur état initial; au cours de la réaction, ils évoluent vers un type cellulaire à noyau plus gros, ovale, plus clair, à cytoplasme plus abondant. Ils se rapprochent, par leur aspect, d'une part, du fibrocyte, et d'autre part, de la cellule mésenchymateuse. On observe aussi des histiocytes mais peu nombreux.

L'examen histologique du greffon, non plus sur le dos mais à l'extrémité du moignon de membre amputé, montre une réaction de caractère général semblable. Il s'y ajoute, toutefois, un plus grand nombre d'éléments émigrés du moignon, en particulier d'origine musculaire. Le greffon est résorbé comme précédemment.

Sous les deux aspects, en position hétérotopique et orthotopique, le blastème greffé joue nettement un rôle attractif sur les cellules de l'hôte. Chez ce dernier, comme tout corps étranger la provoquerait, le greffon détermine une réaction inflammatoire de défense mais limitée dans ses effets en raison vraisemblablement d'une faible différence de « qualité » des milieux, hôte et greffon, en présence [3].

Dans le cas de greffe orthotopique, l'ensemble des cellules émigrées, sous l'influence de la base d'implantation s'organise en un blastème duquel se développe un régénérat. Il y a remplacement d'une structure par une autre. Si dans les conditions de notre expérience, la greffe provoque et active nettement la régénération, il n'en reste pas moins que celle-ci dépend des possibilités évolutives des éléments cellulaires constituant l'appendice sollicité à régénérer. En effet, l'importance des régénérats obtenus est corrélative de l'état de différenciation des animaux lors de l'expérimentation, plus leur stade ontogénétique est avancé plus la régénération est déficiente.

Par ailleurs, en dehors de l'activation des cellules du moignon de membre, et en même temps, on peut considérer que le greffon modifie les actions compétitives entre cicatrisation et régénération. L'épithélium du moignon, qui croît sur le greffon et le recouvre rapidement, se modèle en une *forme* favorable à l'accumulation des cellules activées.

---

(2) Au début, les lymphocytes sont accompagnés de nombreux leucocytes polynucléaires et peu d'éosinophiles.

(3) On peut supposer que l'existence de mitoses, chez le greffon indique une tendance d'adaplation de celui-ci à son nouveau milieu.

RADIOBIOLOGIE. — *Radiosynthèse de l'urée.* Note de M. **Jean Loiseleur** et Mlle **Michelle Petit**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Un nouveau mode de synthèse de l'urée est obtenue par l'action des rayons X sur une solution méthylique de chlorure de méthylène, d'ammoniaque et de *m*- phénylènediamine.

La radioformation de l'urée apporte une preuve supplémentaire du pouvoir de synthèse des rayons X, quand ils agissent sur des molécules, simples et de faible poids moléculaire, en présence d'oxygène (1).

Le milieu irradié est constitué par une solution méthylique (32 cm^3 de CH_3OH), de chlorure de méthylène (4 cm^3), d'ammoniaque (0,25 cm^3 d'une solution aqueuse à 22° Bé) et de *m*-phénylènediamine (250 mg).

L'irradiation est effectuée avec le rayonnement du tungstène (tube Machlett, sous 37,5 kV et 40 mA ; filtration par 0,5 mm de bérylium ; distance de l'anticathode à la surface irradiée, 5 cm ; intensité à la surface du liquide, 200 000 r/mn ; épaisseur de la couche irradiée, $\sim$ 3 mm) et avec un barbotage d'oxygène.

Après l'irradiation, l'urée est précipitée par la méthode de Fosse : 10 cm^3 de la solution irradiée sont additionnés de 20 cm^3 de CH_3CO_2H et de 1,5 cm^3 d'une solution méthylique contenant 10 % de xanthydrol. Après un repos de 40 mn, le précipité est essoré, lavé successivement avec CH_3CO_2H et CH_3OH et séché à 100°. Ce précipité présente tous les caractères de la xanthylurée : il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique, soluble dans un mélange équimoléculaire de CH_3CO_2H et de HCO_2H d'où la xanthylurée est précipitée par l'eau. Sa teneur en azote est égale à 6,665 % (théorie, 6,66 %).

Cette radiosynthèse de l'urée présente les caractéristiques suivantes :

1° La composition du milieu irradié ne peut varier que dans des limites très étroites.

2° La radiosynthèse reste d'abord proportionnelle à la dose de rayons X puis elle reste stationnaire et diminue quand cette dose dépasse $1,5.10^6$ r, tandis qu'apparaît une coloration bleue de plus en plus foncée (tableau I) :

Tableau I.

Dose de rayons X. (*r*).	Xanthylurée (pour 100 cm^3 de solution) (mg).	Dose de rayons X. (*r*).	Xanthylurée (pour 100 cm^3 de solution) (mg).
0	0	$1,5.10^6$	641
$0,75.10^6$	350	2.10^6	600
10^6	492		

(1) *Ann. Inst. Pasteur*, 86, 1954, p. 262.

3° Les rayons ultraviolets se comportent de la même façon que les rayons X.

4° La présence de *m*-phénylènediamine est indispensable : en son absence, aucune synthèse ne peut être obtenue. D'autre part, la méta-, seule, est efficace; l'ortho- et la para- sont sans action. La concentration en *m*-phénylènediamine présente un optimum très marqué (tableau II) :

TABLEAU II.

C de *m*-phénylènediamine dans 100 cm³ de la solution irradiée (mg).	Xanthylurée après irradiation par ultraviolet (durée 30 mn) (mg).	C de *m*-phénylènediamine dans 100 cm³ de la solution irradiée (mg).	Xanthylurée après irradiation par ultraviolet (durée 30 mn) (mg).
0	0	1 500	40
675	540	2 000	4
1 000	187		

L'ensemble de ces observations permet de schématiser de la façon suivante, la radioréaction.

Il convient d'abord d'éliminer une réaction directe entre le chlorure de méthylène et l'ammoniaque, ce qui conduirait à une méthylènediamine inconnue.

La présence, indispensable, de la *m*-phénylènediamine conduit à envisager une réaction intermédiaire telle que

$$H_2C\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix} + \begin{matrix}H_2N\diagdown\\ H_2N\diagup\end{matrix}C_6H_4 \rightarrow H_2C\begin{matrix}\diagup HN\qquad\quad\;\\ \diagdown Cl \quad H_2N\diagup\end{matrix}\!\!\!\!\diagdown C_6H_4 + HCl,$$

réaction suivie d'une oxydation et d'une hydrolyse ammoniacale qui libèrent l'urée :

$$\begin{matrix} & + NH_3 & \\ H_2C\begin{matrix}\diagup HN\qquad\quad\;\\ \diagdown Cl \quad H_2N\diagup\end{matrix}\!\!\!\!\diagdown C_6H_4 \\ + 3O + \quad NH_3 & & \end{matrix} \rightarrow OC\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}H_2N\diagdown\\ H_2N\diagup\end{matrix}C_6H_4 + HCl + H_2O_2.$$

Il est remarquable que, dans cette radiosynthèse de l'urée, la présence d'un radical aromatique se révèle aussi indispensable que dans la radiocondensation des acides aminés ([2]).

([2]) *Congrès international de Photobiologie*, Amsterdam, août 1954.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La bétaïne chez* Patella vulgata. Note (*)
de Mme **Jacqueline Étienne-Petitfils**, transmise par M. Maurice Javillier.

L'extrait aqueux déféqué de la Patelle traité par une solution saturée de sel de Reinecke, donne un précipité, le « reineckate neutre », qui contient en particulier la choline libre; l'acidification des liqueurs mères donne un deuxième précipité, que nous appelons « reineckate acide ». La base aux dépens de laquelle se forme ce nouveau précipité est une substance triméthylammoniée que nous avons voulu identifier, dans l'hypothèse d'une relation entre ce corps et les substances choliniques de la Patelle, dont nous avons montré qu'elles subissent des variations saisonnières (1).

Le « reineckate acide » lavé et séché à 60°, se présente sous forme de cristaux roses, aptes à la recristallisation dans l'eau chaude; il contient une base inattaquable par le permanganate en milieu acide ou alcalin et qui libère de la triméthylamine par oxydation persulfurique (2). Sa calcination laisse un résidu compris entre 17,8 et 19 % suivant l'état de purification.

Nous avons transformé ce reineckate en chlorure, puis, par addition d'acide phosphotungstique, en un phosphotungstate soluble à chaud, cristallisant facilement par refroidissement. Par calcination, ce phosphotungstate laisse un résidu variable, compris entre 87,5 et 88,4 %, quel que soit l'état de purification auquel nous l'amenons par recristallisation. Il semble que ce soit un composé mal défini, car nous avons vérifié qu'il ne s'agit pas de transformation de la base au cours des opérations. Ni le reineckate, ni le phosphotungstate ne nous permettant d'identifier la substance triméthylammoniée du « reineckate acide », nous en avons préparé l'iodure.

En ajoutant au chlorure de la substance, du réactif iodoioduré en milieu acide, nous obtenons un periodure, qui à l'examen microscopique, apparaît sous forme d'aiguilles brun foncé et qui contient cinq atomes d'iode libres par molécule de base : $I_5IN(CH_3)_3R$. Ce periodure est transformé en iodure par élimination de l'iode libre à la chaleur en milieu hydroalcoolique; le sel obtenu est purifié par dissolution dans l'alcool et reprécipitation par l'éther. Cette opération répétée deux ou trois fois nous fournit, avec un rendement de 40 %, un iodure exempt de sels minéraux, fondant à 231°. Son analyse élémentaire correspond à la formule brute appro-

---

(*) Séance du 21 février 1955.

(1) J. Étienne-Petitfils, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 858.

(2) J. Cotte et E. Kahane, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 151; E. Kahane et A. Simenauer, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 514.

chée $IC_{10}H_{23}N_2O_4$. Sa composition centésimale est celle d'une substance qui aurait la composition de la bétaïne, mais qui présenterait la particularité de ne posséder qu'un atome d'iode pour deux molécules de base.

Nous avons vérifié qu'une solution de chlorhydrate de bétaïne synthétique, traitée dans les conditions précédemment décrites, donne avec le même rendement, un iodure F 231°, identique à celui de notre extrait biologique. Nous attribuons à ce sel nouveau la constitution d'un hémi-iodhydrate de bétaïne $IN(CH_3)_3CH_2COON(CH_3)_3CH_2COOH$.

Le phosphotungstate de bétaïne synthétique se comporte exactement comme le phosphotungstate préparé à partir de la substance extraite de la Patelle. C'est un composé mal défini, contenant de trois à un peu plus de trois molécules de base pour une molécule d'acide, dont la calcination laisse un résidu variable suivant les conditions de précipitation, ce qui explique les anomalies constatées autrefois par E. et M. Kahane ([3]).

Nous avons confirmé par chromatographie l'identité de la substance extraite de la Patelle et de la bétaïne. En appliquant la technique décrite par K. B. Augustinsson ([4]), chromatographie ascendante, en phase solvante butanol-éthanol-acide acétique-eau, nous avons obtenu une bonne séparation des spots de choline et de bétaïne, que nous révélons soit par pulvérisation d'iode, soit par bain dans le réactif de Dragendorff. Les spots de la bétaïne synthétique et de la totalité du « reineckate acide » extrait de la Patelle, occupent des places identiques, et un mélange de ces deux substances ne donne qu'un seul et même spot.

La bétaïne est extraite entièrement par épuisement à l'eau bouillante des tissus, ce qui laisse supposer qu'elle est à l'état libre, mais non sous une forme facilement diffusible puisqu'elle n'est trouvée qu'à l'état de traces dans le jus obtenu par pression ou par exsudation dans les vapeurs d'éther, liquide qui représente 15 % du poids de l'animal entier sans coquille.

Son taux est constant au cours de l'année, compris entre 5 et 6 mg par gramme d'animal sans coquille, soit près de 25 mg par gramme de substance sèche. C'est le taux le plus élevé qui ait été jamais observé, dans le règne animal, voisin des taux les plus élevés trouvés chez les végétaux. Cette teneur constante de la bétaïne chez la Patelle au cours de l'année élimine l'hypothèse d'une transformation de bétaïne en choline ou inversement, en corrélation avec les variations saisonnières de la choline hydrosoluble combinée.

La bétaïne est également répartie dans tous les organes de la Patelle : muscle, organes sexuels et autres viscères.

([3]) *Bull. Soc. Chim.*, 49, 1931, p. 557; 77, 1936, p. 621.

([4]) K. B. Augustinsson et M. Grahn, *Acta Chem. Scand.*, 7, 1953, p. 906.

Conclusion. — La Patelle est un animal riche en bétaïne, 6 mg par gramme d'animal. Nous avons isolé cette base sous forme de reineckate, précipitable en milieu acide, de phosphotungstate et d'un hémiiodure qui n'avait pas encore été décrit. La bétaïne est également répartie dans tous les organes de la Patelle et son taux est constant au cours du cycle annuel.

MICROBIOLOGIE. — *Virulence pour la souris blanche de deux variantes culturales spontanées de* Salmonella typhi. Note de MM. **André Jude**, **Pierre Nicolle**, **Léon Minor** et Mlle **Paule Servant**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La variante d'irisation jaune (J) de *S. typhi* qui, pour une même teneur en antigène O possède moins d'antigènes Vi et H que la variante d'irisation bleue (Bl), est nettement moins virulente que cette dernière pour la souris blanche. L'augmentation de la teneur en antigène Vi par repiquages répétés (variation J → Bl) s'accompagne d'un accroissement de la virulence.

Nous avons mis antérieurement [1] en évidence des différences quantitatives dans la constitution antigénique de deux variantes culturales spontanées de *S. typhi* [2]. La variante J, dont les colonies sont plus petites et présentent une irisation particulière, possède la même quantité d'antigène O que la variante Bl qui correspond à la forme classique du bacille typhique, mais sa teneur en antigène Vi est plus faible. De plus, elle a très peu ou pas d'antigène flagellaire.

Nous avons étudié la virulence de ces deux variantes pour la souris blanche de 18 g. Les cultures de ces variantes étaient mises en suspension dans de l'eau salée physiologique et des quantités déterminées de germes ont été inoculées par voie péritonéale à la souris, sous le volume constant de 0,5 cm^3. Les doses d'épreuve étaient obtenues par dilution de la suspension-mère dont la densité microbienne avait été déterminée par la mesure de son opacité à l'électrophotomètre et transformation de la valeur obtenue en nombre de germes par centimètre cube au moyen d'une courbe d'étalonnage. Les animaux inoculés ont été mis en observation pendant 4 jours. La dose léthale 50 % (DL 50) et ses limites de confiance ont été calculées suivant un procédé statistique établi par l'un de nous avec P. Bonet-Maury et P. Servant [3].

Nos résultats sont rapportés dans le tableau I.

A l'exception des souches n[os] 1 et 4, les écarts entre les DL 50 des deux variantes sont statistiquement significatifs. Pour les souches n[os] 1 et 4, si la méthode statistique ne permet pas de certitude mathématique, les différences entre les DL 50 des variantes J et Bl sont cependant importantes.

---

(1) A. Jude, L. Le Minor et P. Nicolle, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 822.

(2) P. Nicolle, A. Jude et L. Le Minor, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 694.

(3) P. Bonet-Maury, A. Jude et P. Servant, *Rev. Immunologie*, **18**, 1954, p. 21.

Tableau I.

N°	Cultures.	Variantes.	DL 50.	
1	ELS	J	2,1 .10^8	(+3,1 −1,4)
		Bl	1,4 »	(+2,2 −0,8)
2	54.1196	J	2,2 »	(+3,5 −1,3)
		Bl	0,8 »	(+1,4 −0,4)
3	54.1197	J	1,8 »	(+2,8 −1,1)
		Bl	0,8 »	(+1,3 −0,5)
4	54.1298	J	3,3 »	(+4,7 −2,2)
		Bl	2,3 »	(+2,9 −1,8)
5	54.1696	J	3,2 »	(+4,4 −2)
		Bl	1,6 »	(+2,5 −1)
6	54.815	J	2,3 »	(+4,1 −1,3)
		Bl	0,9 »	(+1,6 −0,5)
7	51.1360	J	0,52 »	(+0,81−0,33)
		Bl	0,17 »	(+0,25−0,11)
8	53.1103	J	1,5 »	(+2,1 −1,0)
		Bl	0,49 »	(+0,72−0,33)
9	54.1898	J	2,3 »	(+3,3 −1,5)
		Bl	0,37 »	(+0,62−0,21)
10	54.2001	J	4,3 »	(+8,6 −2,1)
		Bl	2,7 »	(+5,4 −1,3)
11	2 718	J	3,2 »	(+6,4 −1,6)
		Bl	1,2 »	(+2,4 −0,6)
12	54.2234	J	2,5 »	(+4,5 −1,3)
		Bl	0,62 »	(+0,99−0,38)

Nous avons déjà signalé ([2]) que la variante J n'était pas stable et qu'au cours des repiquages successifs, elle donnait naissance à la variante Bl. En même temps, on constate une augmentation des teneurs en antigènes *d* et Vi. Nous avons titré la virulence de la variante J de la souche 54.1898 au moment de son premier isolement, puis après deux et dix passages sur gélose ordinaire. Les résultats sont rapportés dans le tableau II, où figurent également les indices d'absorption O, H et Vi de cette variante, ainsi que ceux de la variante Bl et sa DL 50.

Tableau II.

Souche.	Variantes.	Nombre de passages.	Indices d'absorption O.	Vi.	H.	DL 50.	
54.1898	J	1	1,50	0,06	0,00	2,3 .10^8	(+3,3 −1,5)
		2	1,50	0,06	0,00	2,3 »	(+2,9 −1,8)
		10	1,50	0,50	0,80	0,50 »	(+1,2 −0,2)
	Bl	1	1,50	0,80	0,90	0,37 »	(+0,62−0,21)

Au moment du premier titrage, la variante J contenait 100 % de colonies J. Après dix passages sur gélose ordinaire, la culture renfermait 87,45 % de colonies de la variante Bl.

L'augmentation des teneurs en antigène Vi, et peut-être en antigène flagellaire, s'accompagne donc d'une augmentation de la virulence.

Cette expérience souligne l'importance de l'antigène Vi comme facteur de virulence et confirme la conclusion que nous avons antérieurement formulée (4) : les souches les plus virulentes de *Salmonella typhi* sont bien, comme l'a dit Felix (5), celles qui possèdent, à 37°, le maximum d'antigène O et le maximum d'antigène Vi.

La séance est levée à 15 h 45 m.

R. C.

---

(4) A. Jude, P. Nicolle, J. et P. Servant, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2362.
(5) A. Felix et R. M. Pitt, *J. Hyg.*, 49, 1951, p. 92.

